

ETUDE DE LA PRECONCENTRATION ET DU DOSAGE
DE TRACES DE MERCURE PAR
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME.
APPLICATIONS AUX MILIEUX NATURELS

T H E S E

présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Sélim DOGAN

de Turquie

Thèse No 1795

Genève
Imprimerie de la Section de Physique

1977

ETUDE DE LA PRECONCENTRATION ET DU DOSAGE
DE TRACES DE MERCURE PAR
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME.
APPLICATIONS AUX MILIEUX NATURELS

T H E S E

présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Sélim D O G A N

de Turquie

Thèse No 1795

Genève

Imprimerie de la Section de Physique

1977

La faculté des sciences, sur le préavis de
Messieurs W. HAERDI, professeur ordinaire et
directeur de thèse, J.-P. BARGETZI, professeur
ordinaire (Département de Biochimie) et
J. VOGEL, chimiste cantonal (Institut d'Hygiène,
Genève), autorise l'impression de la présente
thèse, sans exprimer d'opinion sur les propo-
sitions qui y sont énoncées.

Genève, le 22 décembre 1976

Le Doyen :

Thèse No 1795

Jean MULLER

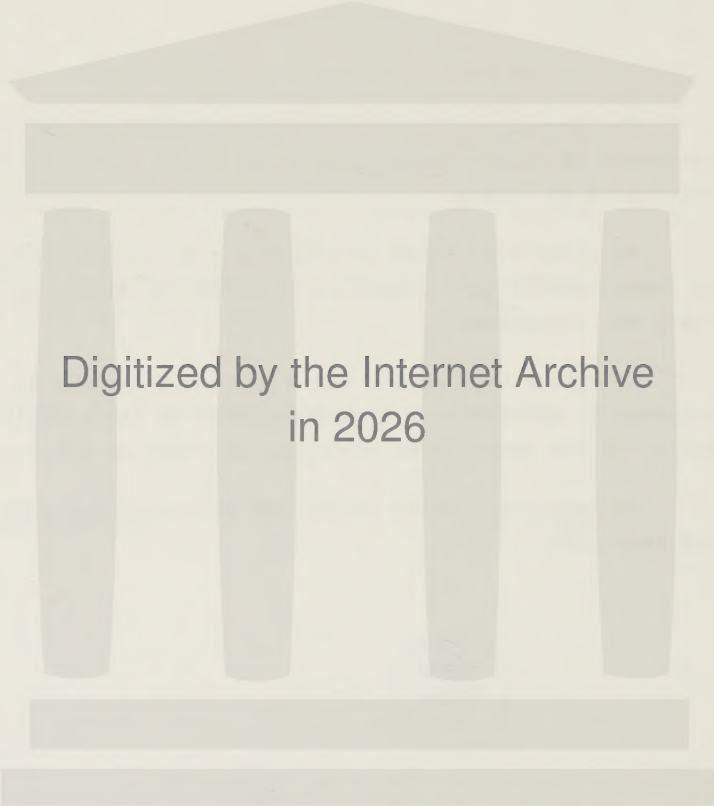


Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de Chimie Analytique, Minérale et Appliquée de l'Université de Genève.

Je tiens à exprimer au Professeur W. HAERDI mes plus vifs remerciements pour l'aide et l'intérêt constants qu'il a porté à mes recherches.

J'exprime, également, toute ma reconnaissance au Professeur D. MONNIER pour l'encouragement et les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mon travail.

Je remercie, enfin, toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545915_0057

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
I ETUDE ANALYTIQUE DE LA SEPARATION DU MERCURE (II) AU MOYEN DE DIVERS AGENTS D'EXTRACTION	2
I-1. INTRODUCTION	2
I-2. ETUDE THEORIQUE DU COMPORTEMENT DU MERCURE(II) EN MILIEU COMPLEXANT HYDROXYLE	3
I-2.1. Calcul du coefficient de complexation	3
I-2.2. Calcul de la répartition des différentes par- ticules	4
I-2.3. Solubilité de l'hydroxyde de mercure(II)	6
I-3. SEPARATION DU MERCURE(II) SUR MICROBILLES DE VERRE	7
I-3.1. Appareillage	7
I-3.2. Réactifs	8
I-3.3. Essais préliminaires	8
I-3.3.1. Conclusion	9
I-3.4. Séparation en milieu tampon phosphate	9
I-3.4.1. Mode opératoire	9
I-3.4.2. Résultats	10
I-3.4.3. Conclusion	11
I-3.5. Séparation en milieu acide perchlorique	12
I-3.5.1. Résultats	13
I-3.5.2. Conclusion	14
I-3.6. Etude de l'influence de phosphate de plomb sur l'extraction du mercure(II)	14
I-3.6.1. Essai préliminaire	14
I-3.6.2. Etude théorique du comportement du plomb(II) en milieu complexant hydroxyle et solubilité des phosphates de plomb	15
I-3.6.2.1. Calcul du coefficient de complexation	16
I-3.6.2.2. Calcul de la répartition des différentes particules	16

I-3.6.2.3.	Solubilité de l'hydroxyde de plomb(II)	18
I-3.6.2.4.	Solubilité des phosphates de plomb(II)	19
I-3.6.3.	Extraction du mercure(II) sur microbilles de verre sodocalcique traitées au plomb	22
I-3.6.4.	Extraction du mercure(II) sur microbilles de verre au plomb lavées au phosphate	23
I-3.6.5.	Conclusion	24
I-3.7.	Etude du principe d'extraction du mercure(II) sur microbilles de verre sodocalcique	25
I-3.7.1.	Extraction du mercure(II) sur verre sodocalcique traité à la soude	25
I-3.7.2.	Extraction du mercure(II) sur verre sodocalcique activé	26
I-3.7.2.1.	Résultats des activations	26
I-3.7.2.2.	Résultats et conclusion	28
I-4.	EXTRACTION DU MERCURE(II) ET DU COBALT(II) SUR PHOSPHATE DE PLOMB	29
I-4.1.	Extraction du mercure(II) sur phosphate de plomb	29
I-4.1.1.	Extraction sur phosphate de plomb mixte	29
I-4.1.1.1.	Mode opératoire	29
I-4.1.1.2.	Résultats	29
I-4.1.2.	Extraction du mercure(II) sur PbHPO_4	30
I-4.1.2.1.	Préparation de PbHPO_4 solide	30
I-4.1.2.2.	Résultats	30
I-4.1.3.	Extraction du mercure(II) sur $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	32
I-4.1.3.1.	Préparation de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ solide	32
I-4.1.3.2.	Résultats	32
I-4.2.	Extraction du cobalt(II) sur phosphate de plomb	33
I-4.2.1.	Etude théorique du comportement du cobalt(II) en milieu complexant hydroxyle et solubilité des phosphates de cobalt	34
I-4.2.1.1.	Calcul du coefficient de complexation	34
I-4.2.1.2.	Calcul de la répartition des différentes particules	34
I-4.2.1.3.	Solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II)	35
I-4.2.1.4.	Solubilité des phosphates de cobalt(II)	36
I-4.2.2.	Résultats	38
I-4.3.	Discussion et conclusions	39
I-5.	COMPORTEMENT DU MERCURE(II) SUR LES ARGILES EN VUE DE SON EXTRACTION	41

	Page
I-5.1. Extraction en fonction des masses d'argiles	42
I-5.2. Extraction en fonction du pH	42

DEUXIEME PARTIE

II	ETUDE DE LA PRECONCENTRATION ET SEPARATION DE TRACES DE MERCURE SUR POUDRE DE CUIVRE METALLIQUE ET SON DOSAGE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME (SAASF)	43
II-1.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	43
II-2.	INTRODUCTION	46
II-3.	ETUDE ANALYTIQUE DE LA SEPARATION ET DE LA PRECONCENTRATION DU MERCURE(II) PAR REDUCTION SUR MICROCOLONNE DE CUIVRE METALLIQUE	47
II-3.1.	Partie expérimentale	47
II-3.1.1.	Réactifs et matériels	47
II-3.1.2.	Préparation des microcolonnes de cuivre	47
II-3.1.3.	Mode opératoire	48
II-3.2.	Etude des conditions de la séparation du mercure de solutions de petit volume	49
II-3.2.1.	Détermination de la masse de cuivre nécessaire	49
II-3.2.2.	Rendement de la séparation en fonction du pH	50
II-3.2.3.	Influence du débit sur le rendement de la séparation	51
II-3.2.4.	Etude du rendement en fonction de la concentration en mercure	56
II-3.3.	Etude de la séparation du mercure de solutions de grand volume	57
II-3.3.1.	Rendement de la séparation en fonction de la concentration en mercure	57
II-3.3.2.	Phénomène d'adsorption et rendement de séparation	59
II-3.3.2.1.	Séparation en présence d'EDTA	60
II-3.3.3.	Conclusion	61
II-4.	ETUDE DE L'INFLUENCE DE TRACES D'OR(III) SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION EN VUE DE LA CONSERVATION DE SOLUTIONS DILUEES DE MERCURE(II) DANS DES RECIPIENTS EN VERRE	62
II-4.1.	Partie expérimentale	62
II-4.1.1.	Contrôle de la variation de concentration du mercure(II) par SAASF	63

	Page
II-4.1.2. Contrôle de la variation de concentration du mercure(II) au moyen d'un traceur radioactif	64
II-4.1.3. Contrôle de la variation de concentration de l'or(III) au moyen d'un traceur radioactif	66
II-5. ETUDE DU DOSAGE DU MERCURE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME (SAASF)	67
II-5.1. Appareillage	67
II-5.2. Conditions expérimentales	67
II-5.3. Système statique	67
II-5.3.1. Technique de dosage	67
II-5.3.2. Résultats	69
II-5.3.3. Influence de la temp. sur la sensibilité du dosage	70
II-5.3.4. Influence de la position de la spirale de chauffage sur la sensibilité du dosage	71
II-5.4. Système dynamique	72
II-5.4.1. Technique de dosage	72
II-5.4.2. Résultats	73
II-5.4.3. Remarques	75
II-5.5. Conclusion	76
II-6. QUELQUES APPLICATIONS A LA DETERMINATION DU MERCURE DANS DIVERS MILIEUX NATURELS	77
II-6.1. Procédure de séparation	77
II-6.1.1. Milieu aqueux	77
II-6.1.1.1. Essai préliminaire	77
II-6.1.1.2. Mode opératoire	78
II-6.1.1.3. Détermination du blanc	78
II-6.1.2. Matières biologiques liquides	79
II-6.1.3. Matières solides	80
II-6.2. Dosage par SAASF	81
II-6.3. Résultats et discussion	82
II-6.3.1. Milieu aqueux	82
II-6.3.1.1. Eau distillée	82
II-6.3.1.2. Eau déionisée	82
II-6.3.1.3. Eaux naturelles	83
II-6.3.1.4. Eaux industrielles	85
II-6.3.2. Analyse du mercure dans le sang	85
II-6.3.3. Analyse du mercure dans les végétaux	86
RESUME	88
BIBLIOGRAPHIE	90

I N T R O D U C T I O N

Le contrôle de la présence de traces de mercure et son dosage dans les milieux naturels ont pris une importance considérable ces dernières années en raison de la toxicité de cet élément. L'utilisation massive du mercure dans différents domaines de l'activité humaine provoque des rejets importants de cet élément dans l'environnement. On le trouve alors aussi bien dans le règne animal, végétal que minéral. Compte tenu de sa présence dans la chaîne alimentaire, il est nécessaire d'avoir à disposition une méthode de dosage à la fois sensible, rapide et applicable à des milieux très différents et complexes.

D'autre part, il est nécessaire de connaître les équilibres entre le mercure et son environnement immédiat, car ces équilibres jouent un rôle important dans la répartition de celui-ci dans la nature (1).

PREMIERE PARTIE

I - ETUDE ANALYTIQUE DE LA SEPARATION DU MERCURE(II) AU MOYEN DE DIVERS AGENTS D'EXTRACTION

I-1. INTRODUCTION

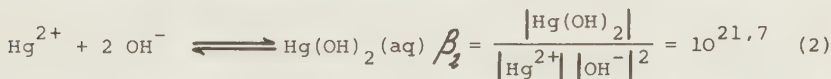
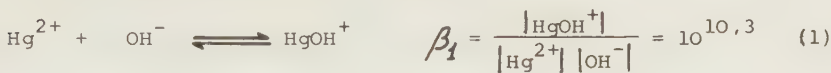
Le verre, étant connu comme agent d'extraction des ions métalliques, a déjà été utilisé par divers auteurs (1 bis-4). En nous basant, dans cette première partie, sur les travaux de LAKHOVA(1bis) nous avons étudié dans un premier temps, l'extraction du mercure(II) sur deux types de microbilles de verre afin de déterminer le principe sur lequel repose l'extraction. Un des verres, contenant dans sa composition chimique du plomb, était particulièrement intéressant du fait que l'attaque du tampon phosphate, utilisé pour maintenir le pH constant, donnait lieu à la précipitation de phosphate de plomb à la surface des billes; en conséquence la formation de ce dernier jouait un rôle sur les rendements des extractions.

Nous avons alors étudié l'extraction du mercure(II) directement sur les phosphates de plomb en fonction de certains paramètres. Cette extraction était relativement sélective et ceci particulièrement en présence de cobalt(II), en milieu acide.

Nous avons aussi, dans cette première partie, brièvement étudié l'extraction du mercure(II) sur des argiles.

1-2. ETUDE THEORIQUE DU COMPORTEMENT DU MERCURE(II) EN MILIEU COMPLEXANT HYDROXYLE

En absence de toute autre particule, en milieu aqueux, on ne connaît que les complexes HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ qui sont caractérisés par leurs constantes respectives β_1 et β_2 (5). Les équilibres sont les suivants:



$\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ ne se forme qu'en milieu très alcalin.

Le mercure total soluble $|\text{Hg}|_t$ se trouve donc sous forme de trois particules dont les concentrations respectives varient en fonction du pH.

$$|\text{Hg}|_t = |\text{Hg}^{2+}| + |\text{HgOH}^+| + |\text{Hg}(\text{OH})_2| \quad (3)$$

I-2.1. Le coefficient de complexation, $\alpha_{\text{Hg}(\text{OH})}$

Il est exprimé par l'équation suivante qui nous permet de calculer la concentration de ces trois particules en fonction du pH.

$$\alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} = \frac{|\text{Hg}|_t}{|\text{Hg}^{2+}|} = \frac{|\text{Hg}^{2+}| + |\text{HgOH}^+| + |\text{Hg}(\text{OH})_2|}{|\text{Hg}^{2+}|} \quad (4)$$

en remplaçant HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ par leurs valeurs tirées de (1) et (2), on obtient finalement:

$$\alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} = 1 + \beta_1 |\text{OH}^-| + \beta_2 |\text{OH}^-|^2 \quad (5)$$

Le tableau 1 donne les valeurs calculées de $\log \alpha$ en fonction du pH. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 5, page 17.

pH	0	2	4	6	8	10	12	14
$\log \alpha$	0	0	1,7	5,7	9,7	13,7	17,7	21,7

Tableau 1 - Valeurs de $\alpha_{\text{Hg(OH)}}$ en fonction du pH

I-2.2. Calcul de la répartition des différentes particules (en %)

Pour calculer la concentration de chacune des trois espèces à un pH donné, nous combinons les équations (1), (2) et (4) et obtenons en posant $|\text{Hg}|_t = 100$:

$$|\text{Hg}^{2+}| \% = \frac{|\text{Hg}|_t}{\alpha} = \frac{100}{\alpha} \quad (6)$$

$$|\text{HgOH}^+| \% = \beta_1 \cdot |\text{Hg}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-| = 10^{10,3} \frac{100}{\alpha} |\text{OH}^-| \quad (7)$$

$$|\text{Hg(OH)}_2| \% = \beta_2 \cdot |\text{Hg}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^2 = 10^{21,7} \frac{100}{\alpha} |\text{OH}^-|^2 \quad (8)$$

Les valeurs calculées en % sont données dans le tableau 2 et l'allure des courbes est représentée sur la figure 1.

On voit qu'à partir de pH 5, tout le mercure se trouve sous la forme non chargée Hg(OH)_2 .

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Hg^{2+}	← 100 →			58,9	1,9	0,02	← 0 →		
HgOH^+	← 0 →			11,7	3,7	0,4	← 0 →		
Hg(OH)_2	← 0 →			29,4	94,4	99,58	← 100 →		

Tableau 2 - Répartition théorique en % de Hg^{2+} et de ses complexes hydroxylés en fonction du pH.

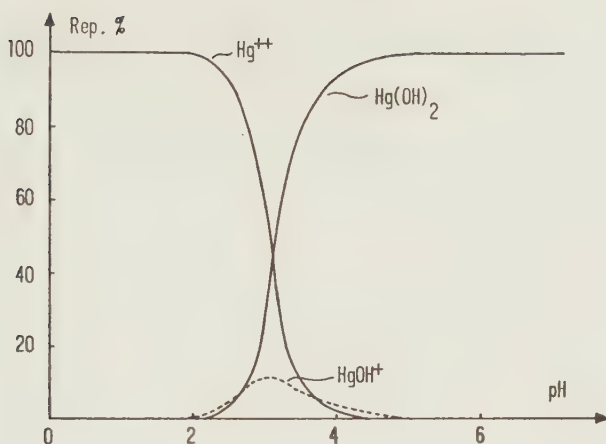


Figure 1 - Répartition théorique (%) de Hg et de ses différents complexes hydroxylés en fonction du pH.

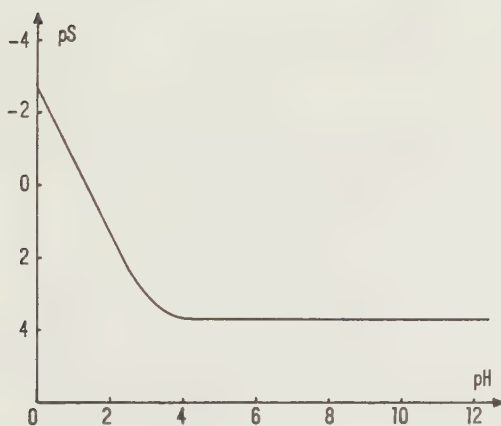
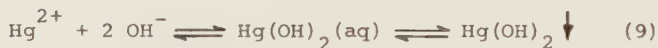


Figure 2 - Valeurs de pS de Hg(OH)_2 en fonction du pH.

I-2.3. Solubilité de l'hydroxyde de mercure

Lorsqu'on calcule la concentration de trois particules en fonction du pH et de $\alpha_{\text{Hg(OH)}}$ pour les concentrations données en mercure total, il faut tenir compte de la solubilité de $\text{Hg(OH)}_2 \downarrow$.



avec

$$K_s = 10^{-25,4} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (10)$$

on peut calculer ainsi la solubilité du mercure sous toutes ses formes :

$$\text{Solubilité, } S = [\text{Hg}]_t = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgOH}^+] + [\text{Hg(OH)}_2](\text{aq})$$

En remplaçant $[\text{Hg}]_t$ tiré de (4) puis $[\text{Hg}^{2+}]$ tiré de (10) on obtient finalement:

$$S = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \cdot \alpha_{\text{Hg(OH)}} \quad (11)$$

Les valeurs de pS calculées à partir de l'équation (11) sont données dans le tableau 3 et l'allure de la courbe est représentée sur la figure 2 .

pH	0	2	4	6	8	10	12
pS	-2,6	1,4	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7

Tableau 3 - Valeurs de pS de $\text{Hg(OH)}_2 \downarrow$ en fonction du pH.

I-3. SEPARATION DU MERCURE(II) SUR MICROBILLES DE VERRE

Pour cette étude nous avons utilisé deux types de microbilles, calibrées, fournies par la maison CENTRAVER Aubervilliers/France, dont les compositions chimiques certifiées, en %, sont les suivantes:

	VS	VP	
SiO ₂	72,7 %	57,58 %	
PbO	-	18,51	
BaO	-	1,65	
CaO	8,2	3,01	
ZnO	-	0,50	
MgO	3,8	0,28	
Na ₂ O	13,4	9,01	
K ₂ O	-	8,44	
R ₂ O ₃	1,4	0,29	(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + TiO ₂)
Sb ₂ O ₃	-	0,35	
SO ₃	0,5	-	

VS : Verre sodocalcique ordinaire non boraté (microbilles "blast-o-lite") catégorie C, ϕ : 0,1 mm

VP : Verre au plomb, ϕ : 0,1 mm

Ces deux verres ont été lavés à l'eau bidistillée et séchés à l'étuve à 90 °C.

I-3.1. APPAREILS

- Analyseur Intertechnique SA 40 à 400 canaux
- Packard auto-gamma spectromètre, model 3002
- Agitateur mécanique transversal (275 agitation/min)
- Tubes en polystyrène de 20 et 3 ml
- Bouchons en polyéthylène

I-5.2. REACTIFS

- Solution de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ p.a. Merck , 10^{-4} M marquée au ^{203}Hg ($t_{1/2} = 47$ j. fourni par C.E.A. France).
- Tampon phosphate 1 et 0,1 M à différents pH (p.a.Merck)
- Solution de HClO_4 0,1 et 0,01 N (p.a.Merck).

Remarque : Nous avons choisi le phosphate comme tampon du fait que Hg^{2+} et ses complexes hydroxylés ne donnent aucun complexe ni précipité connu avec le phosphate. La technique de la dilution isotopique a été utilisée pour cette étude.

I-3.3. ESSAIS PRELIMENAIRES

Nous avons constaté qu'en milieu aqueux non tamponé, le rendement de l'extraction de $\text{Hg}(\text{II})$ sur les deux types de verre était relativement faible ($< 10\%$) en raison de l'alcalinité que prend la solution agitée en présence de billes de verre. En effet lorsqu'on agite 2,0 g de verre avec 10 ml d'eau bidistillée, pH de la solution s'élève après 30 min d'agitation à : pour VS $10,00 \pm 0,05$ et pour VP $10,60 \pm 0,05$ (Voir les courbes de titration de 10 ml de solution au moyen de HClO_4 après la séparation des microbilles, figure 3). Cette augmentation du pH de l'eau est due à l'échange de Na^+ du verre contre les H^+ de l'eau selon l'équation suivante (1 bis) :



Cependant en milieu très acide < 2 , le rendement de l'extraction est encore plus faible, du fait que l'échange du proton entre en compétition avec celui de Hg^{2+} selon l'équation suivante (1 bis):



I-3.3.1. Conclusion

En milieu très acide ou très basique la séparation de Hg^{2+} sera donc impossible, ceci pour la concentration choisie (10^{-5} M). En milieu très acide la séparation est perturbée par la présence de l'excès de H^+ , tandis qu'en milieu basique la prédominance du complexe neutre $\text{Hg}(\text{OH})_2$ empêche l'échange entre Na^+ et Hg^{2+} selon l'équilibre suivant:



I-3.4. SEPARATION EN MILIEU TAMPON PHOSPHATE

I-3.4.1. Mode opératoire

Dans un tube en polystyrène de 20 ml, on introduit 1 ml de la solution de mercure 10^{-4} M, 1 ml de tampon phosphate 1 M pour $|\text{PO}_4|_t$: 0,1 M ou 1 ml de tampon phosphate 0,1 M pour $|\text{PO}_4|_t$: 0,01 M et on complète à 10 ml avec de l'eau distillée. Après agitation de la solution pendant 30 min, on prélève 1 ml et on mesure la radioactivité de la solution avant l'extraction (ou on enregistre le spectre gamma de ^{203}Hg au moyen de l'analyseur SA 40 afin de vérifier s'il y a une interférence lors de la mesure de radioactivité.). On procède de la même façon sur une même solution avec 2 g de verre et après 30 min d'agitation, on centrifuge pendant 10-15 min et on prélève 1 ml du surnageant pour mesurer la radioactivité de la solution après l'extraction afin de calculer le rendement.

$$\text{Extraction \%} = \frac{|\text{Hg}|_i - |\text{Hg}|_f}{|\text{Hg}|_i} \cdot 100 = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100 = \frac{S_i - S_f}{S_f} \cdot 100$$

d'où $|\text{Hg}|_i$: Concentration du mercure total avant l'extraction
 $|\text{Hg}|_f$: Concentration du mercure total après l'extraction
 A_i : Radioactivité de la solution avant l'extraction
 A_f : Radioactivité de la solution après l'extraction
 S_i : Surface du photopic de ^{203}Hg enregistrée avant l'extraction
 S_f : Surface du photopic de ^{203}Hg enregistrée après l'extraction

I-3.4.2. Résultats

Des essais ont montré que le rendement de l'extraction était très faible sur le verre sodocalcique (VS) par rapport au verre au plomb (VP). C'est la raison pour laquelle nous avons orienté notre étude sur VP afin de déterminer l'influence du plomb sur les rendements des extractions (v. plus loin). Les résultats des extractions sur VS et VP en fonction du pH sont donnés dans le tableau 4 et 5 respectivement.

pH _{tampon}	$ \text{PO}_4 _t$ (M)	*pH _{éq}	Ext. %
<u>3,50</u>	0,10	3,5 ± 0,03	10,0
	0,05	3,8	18,1
	0,01	5,7	27,5
<u>6,80</u>	0,10	6,8	29,2
	0,05	6,9	24,5
	0,01	7,0	23,3

Tableau 4 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur VS en fonction du pH (masse de verre: 2,0 g, en milieu tampon phosphate).

*) pH_{éq} : Lors des extractions, pH de la solution après agitation et centrifugation (pH de la solution à l'équilibre).

pH _{tampon}	PO ₄ _t : 0,10 M		PO ₄ _t : 0,01 M	
	pH _{éq}	Ext. (%)	pH _{éq}	Ext. (%)
2,0	2,3	2,0	3,4	68,1
2,4	-	-	4,9	93,0
2,7	3,0	41,0	5,9	93,8
3,5	4,5	94,4	6,5	93,5
4,0	5,2	96,0	6,6	93,3
4,9	5,6	92,6	6,8	89,2
6,4	6,7	73,8	7,3	73,5
7,0	7,2	59,1	8,1	45,7
7,4	7,6	39,3	9,0	19,6
8,1	8,6	15,3	9,8	2,3
8,9	9,4	2,3	10,0	2,0
11,0	11,3	0,0	11,2	0,0

Tableau 5 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur VP en fonction du pH (masse de verre : 2,0 g , en milieu tampon phosphate).

L'allure des courbes est représentée sur la figure 4 . Nous remarquons que le maximum d'extraction pour VP est situé entre les pH 4,5-5,5 pour |PO₄|_t = 0,1 M et les pH 4,5-6,7 pour |PO₄|_t = 0,01 M.

I-3.4.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le plomb joue un très grand rôle sur le rendement d'extraction puisque les autres constituants des verres étudiés sont très semblables.

I-3.5. SEPARATION EN MILIEU ACIDE PERCHLORIQUE

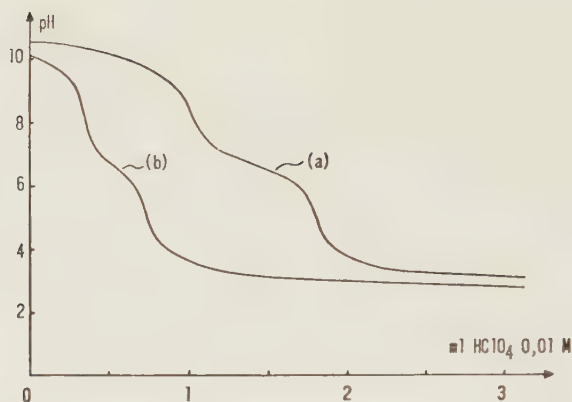


Figure 3 - Courbes de titration par HClO_4 de 10 ml de l'eau bidistillée agitée 30 min. avec 2 g de verre. (a) avec VP, (b) avec VS.

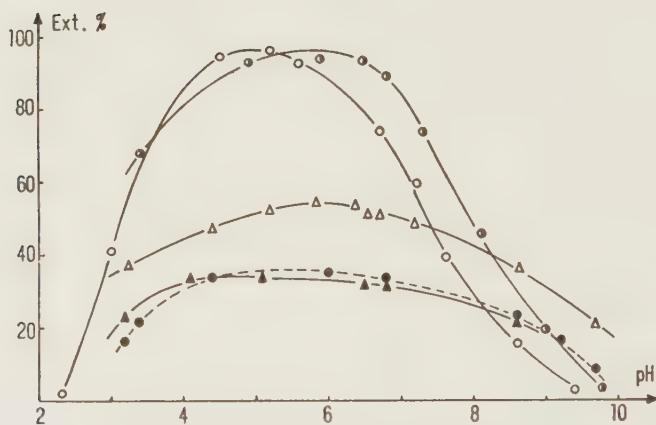


Figure 4 - Rendement d'extraction du mercure(II) sur microbilles de verre en fonction du pH, $|\text{Hg}|_t = 10^{-5} \text{ M}$.
 Sur VP : $|\text{PO}_4|_t = 0.10 \text{ M}$ (○), $|\text{PO}_4|_t = 0.01 \text{ M}$ (●), en milieu HClO_4 (●).
 Sur VS : En milieu HClO_4 (▲), VS traité à la soude et $|\text{PO}_4|_t = 0.01 \text{ M}$ (△).

Nous avons effectué deux séries d'extractions sur le VS et VP en présence de HClO_4 . C'est-à-dire en procédant de la façon décrite dans le mode opératoire (v. page 9), en remplaçant le tampon phosphate par de l'acide perchlorique 0,1 ou 0,01 N de manière à effectuer l'extraction au pH désiré.

I-3.5.1. Résultats

Les résultats obtenus sont identiques pour les deux verres étudiés (voir tableaux 6 et 7 et courbes représentées sur la figure 4).

mole HClO_4 ajouté	pH_{eq}	Ext. %
$0,6 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \pm 0,03$	21,1
$0,8 \cdot 10^{-5}$	6,8	30,4
$1,0 \cdot 10^{-5}$	6,5	31,1
$1,2 \cdot 10^{-5}$	5,1	33,1
$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,1	34,3
$2,0 \cdot 10^{-5}$	3,2	23,3

Tableau 6 - Rendement d'extraction (%) de Hg(II) sur le verre sodocalcique en fonction du pH (en milieu HClO_4).

mole HClO_4 ajouté	pH_{eq}	Ext. %
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \pm 0,03$	8,4
$1,5 \cdot 10^{-5}$	9,2	16,2
$2,0 \cdot 10^{-5}$	8,6	23,2
$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,8	33,5
$3,5 \cdot 10^{-5}$	6,0	35,0
$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4	33,8
$4,5 \cdot 10^{-5}$	3,4	21,0
$5,0 \cdot 10^{-5}$	3,2	16,3

Tableau 7 - Rendement d'extraction (%) de Hg(II) sur le verre au plomb en fonction du pH (en milieu HClO_4).

I-3.5.2. Conclusion

En milieu HClO_4 , qui ne change pas la nature de la surface du verre, les rendements d'extraction sont à peu près identiques dans les deux cas. Alors qu'en milieu tampon phosphate il se formerait, par attaque de VP, du phosphate de plomb (peu soluble) qui a pour effet d'augmenter le rendement d'extraction sur ce verre par transformation de sa surface.

I-3.6. ETUDE DE L'INFLUENCE DU PHOSPHATE DE PLOMB SUR L'EXTRACTION DU MERCURE

I-3.6.1. ESSAI PRELIMINAIRE

Lors de l'extraction du mercure sur VP nous avons observé la formation d'un précipité en présence du tampon phosphate. Cette précipitation n'a pas lieu en l'absence de ce tampon. D'autre part, le VS ne donne aucun précipité en présence ou en absence du même tampon. En effet, nous avons effectué des essais qualitatifs dans les conditions de travail mentionnées précédemment pour mettre en évidence la validité de notre hypothèse :

	VS	VP
verre + H_2O bidistillée	aucun précipité	aucun précipité
verre + sol. de Hg marqué	aucun précipité*	aucun précipité*
verre + tampon phosphate	aucun précipité	précipité blanc soluble dans HNO_3
verre + tampon phosphate + solution de Hg marqué	aucun précipité*	précipité blanc** soluble dans HNO_3

D'autre part,

tampon phosphate + sol. de Hg marquée : aucun précipité*

sol. de Hg marqué + Pb^{2+} : aucun précipité*

sol. de ^{210}Pb + tampon phosphate : précipité blanc, soluble dans HNO_3 . L'activité de la solution est nulle.

sol. de Hg marqué + tampon phosphate : précipité blanc, soluble dans HNO_3 **
+ Pb^{2+}

- *) la radioactivité de la solution avant et après centrifugation est la même.
- **) la radioactivité de la solution surnageante avant et après centrifugation est tout à fait différente.

Après ces tests, nous pouvons conclure que le tampon phosphate attaque le verre et extrait le plomb pour donner un précipité de phosphate de plomb, sel peu soluble, qui enrobe les billes de verre ce qui a donc pour effet d'augmenter le rendement d'extraction sur le VP.

I-3.6.2. ETUDE THEORIQUE DU COMPORTEMENT DU PLOMB(II) EN MILIEU COMPLEXANT HYDROXYLE ET SOLUBILITE DES PHOSPHATES DE PLOMB

En milieu aqueux, en absence d'autres particules, le $Pb(II)$ forme les complexes suivants avec ion OH^- (5) :



I-3.6.2.1. Calcul du coefficient de complexation $\alpha_{\text{Pb(OH)}}$

Il peut être calculé comme décrit à la page 3 :

$$|\text{Pb}|_t = |\text{Pb}^{2+}| + |\text{Pb(OH)}^+| + |\text{Pb(OH)}_2| + |\text{Pb(OH)}_3^-| \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{Pb(OH)}} = \frac{|\text{Pb}|_t}{|\text{Pb}^{2+}|} = 1 + \beta_1 |\text{OH}^-| + \beta_2 |\text{OH}^-|^2 + \beta_3 |\text{OH}^-|^3 \quad (5)$$

Les valeurs de $\log \alpha_{\text{Pb(OH)}}$ calculées sont données dans le tableau 8 et l'allure de la courbe est représentée sur la figure 5 .

pH	0	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\log \alpha$	← 0	→	0,06	0,41	1,27	2,57	4,60	7,34	10,30	13,30

Tableau 8 - Valeurs de $\log \alpha_{\text{Pb(OH)}}$ en fonction du pH

I-3.6.2.2. Calcul de la répartition des différentes particules (en %)

Pour $|\text{Pb}|_t = 100$, à partir des équation (1), (2), (3) et (5) nous pouvons calculer la répartition des différentes particules (%) à tout pH :

$$|\text{Pb}^{2+}| \quad \% = \frac{|\text{Pb}|_t}{\alpha} = \frac{100}{\alpha} \quad (6)$$

$$|\text{PbOH}^+| \quad \% = \beta_1 |\text{Pb}^{2+}| |\text{OH}^-| = 10^{6,2} \frac{100}{\alpha} |\text{OH}^-| \quad (7)$$

$$|\text{Pb(OH)}_2| \quad \% = \beta_2 |\text{Pb}^{2+}| |\text{OH}^-|^2 = 10^{10,3} \frac{100}{\alpha} |\text{OH}^-|^2 \quad (8)$$

$$|\text{Pb(OH)}_3^-| \quad \% = \beta_3 |\text{Pb}^{2+}| |\text{OH}^-|^3 = 10^{13,3} \frac{100}{\alpha} |\text{OH}^-|^3 \quad (9)$$

Les valeurs calculées sont données dans le tableau 9 et l'allure des courbes est représentée sur la figure 6 .

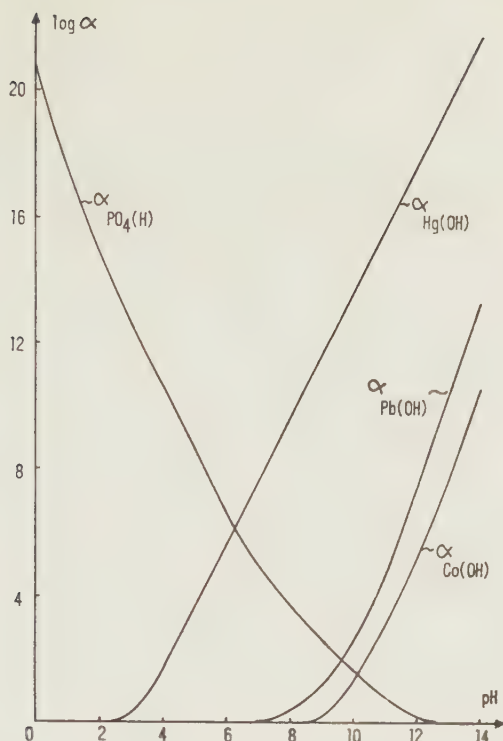


Figure 5 - Logarithmes des valeurs de $\alpha_{Me(OH)}$ et de $\alpha_{PO_4(H)}$ en fonction du pH.

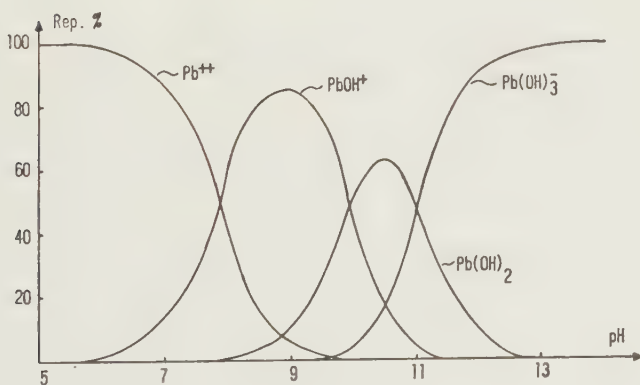
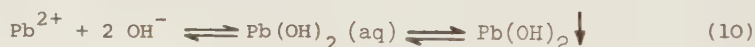


Figure 6 - Répartition théorique (en %) de Pb^{2+} et de ses complexes hydroxylés en fonction du pH.

pH	0	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pb^{2+}	←100→	98,0	86,3	38,1	4,5	0,2	←	0	→		
$PbOH^+$	←0→	2,0	13,7	61,3	85,0	42,6	3,8	←	0	→	
$Pb(OH)_2$	←	0	→	0,6	10,4	53,2	48,1	9,4	1,0	0	
$Pb(OH)_3^-$	←	0	→	0,1	4,0	48,1	91,6	99,0	100		

Tableau 9 - Répartition théorique en % de Pb^{2+} et de ses complexes hydroxylés en fonction du pH.

I-3.6.2.3. Solubilité de l'hydroxyde de plomb



avec

$$K_s = 10^{-16,09} = [Pb^{2+}] [OH^-]^2 \quad (5) \quad (11)$$

$$S = [Pb]_t = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [Pb(OH)_2(aq)] + [Pb(OH)_3^-] \quad (12)$$

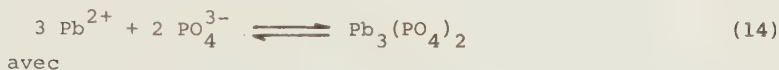
en remplaçant $[Pb]_t$ tiré de (5) et puis $[Pb^{2+}]$ tiré de (11), on a :

$$S = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \cdot \alpha_{Pb(OH)} \quad (13)$$

Le tableau 10 donne les valeurs de pS calculées en fonction du pH et l'allure de la courbe est représentée sur la figure 7, page 21.

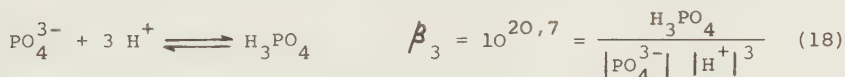
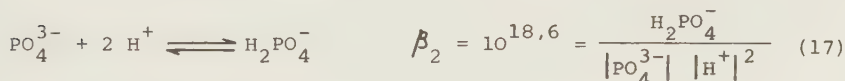
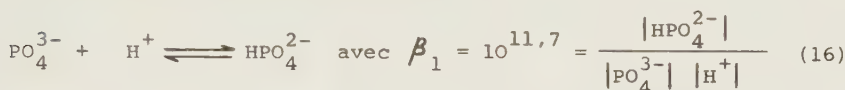
pH	0	2	4	6	8	10	12	14
pS	-11,91	-7,91	-3,91	0,09	3,68	5,52	4,75	2,79

Tableau 10 - Valeurs de pS de $Pb(OH)_2 \downarrow$ en fonction du pH

I-3.6.2.4. Solubilité des phosphates de plomba) Solubilité de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 

$$K_s = 10^{-43,5} = |\text{Pb}^{2+}|^3 \cdot |\text{PO}_4^{3-}|^2 \quad (5) \quad (15)$$

D'autre part, l'interaction de PO_4^{3-} avec l'ion H^+ est caractérisée par les équilibres suivants (5) :



et $\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}$ est donné par l'équation suivante :

$$\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} = \frac{|\text{PO}_4|_t}{|\text{PO}_4^{3-}|} = \frac{|\text{PO}_4^{3-}| + |\text{HPO}_4^{2-}| + |\text{H}_2\text{PO}_4^-| + |\text{H}_3\text{PO}_4|}{|\text{PO}_4^{3-}|} \quad (19)$$

$$\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} = 1 + \beta_1 |\text{H}^+| + \beta_2 |\text{H}^+|^2 + \beta_3 |\text{H}^+|^3 \quad (20)$$

Les valeurs de $\log \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}$ sont données dans le tableau 11. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 5.

pH	0	2	4	6	8	10	12	14
$\log \alpha$	20,7	14,95	10,60	6,65	3,73	1,70	0,17	0,0

Tableau 11 - Valeurs de $\log \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}$ en fonction du pH.

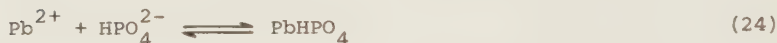
$$S_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{|\text{Pb}|_t}{3} \cdot \frac{|\text{Pb}^{2+}| + |\text{PbOH}^+| + |\text{Pb}(\text{OH})_2| + |\text{Pb}(\text{OH})_3^-|}{3} \quad (21)$$

$$S = 1/3 \left(|\text{Pb}^{2+}| \cdot \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} \right) \quad (22)$$

D'autre part, en remplaçant $|\text{Pb}^{2+}|$ tiré de (15) et par la suite $|\text{PO}_4^{3-}|$ tiré de (19), on obtient finalement :

$$S = \frac{1}{3} \cdot \sqrt[3]{\frac{K_s}{|\text{PO}_4|_t^2}} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}^2 \cdot \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} \quad (23)$$

b) Solubilité de PbHPO_4



avec

$$K'_s = 10^{-11,36} = |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{HPO}_4^{2-}| \quad (25)$$

la solubilité, S' , d'une façon analogue à la précédente :

$$S' = |\text{Pb}|_t = |\text{Pb}^{2+}| \cdot \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} = \frac{K'_s}{|\text{HPO}_4^{2-}|} \cdot \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} \quad (26)$$

en remplaçant HPO_4^{2-} tiré de (16) et puis PO_4^{3-} tiré de (19), on a :

$$S' = \frac{K'_s}{\beta_1 |\text{H}^+| \cdot |\text{PO}_4|_t} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot \alpha_{\text{Pb}(\text{OH})} \quad (27)$$

Les valeurs de S et S' calculées à partir de (23) et (27) sont données dans le tableau 12 pour $|\text{PO}_4|_t$: 0,1 et 0,01 M.

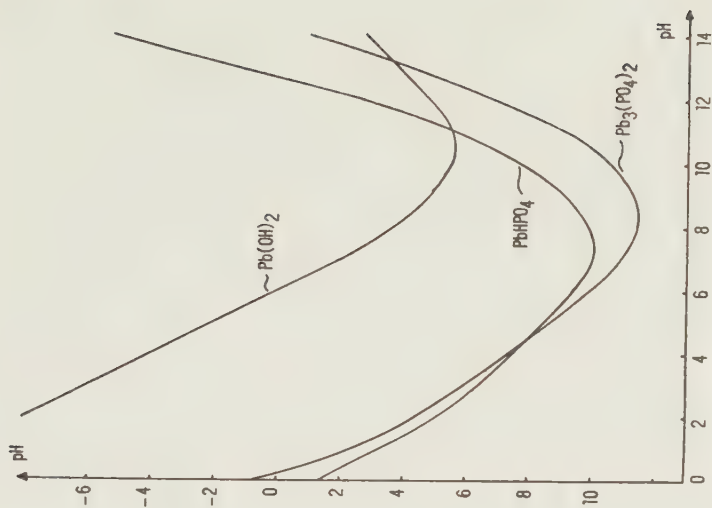


Figure 7 - Valeurs de pS en fonction du pH.

- pour $\text{Pb}(\text{OH})_2$
 - pour $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
 - pour PbHPO_4
- $|\text{PO}_4|_t = 0,1 \text{ M}$

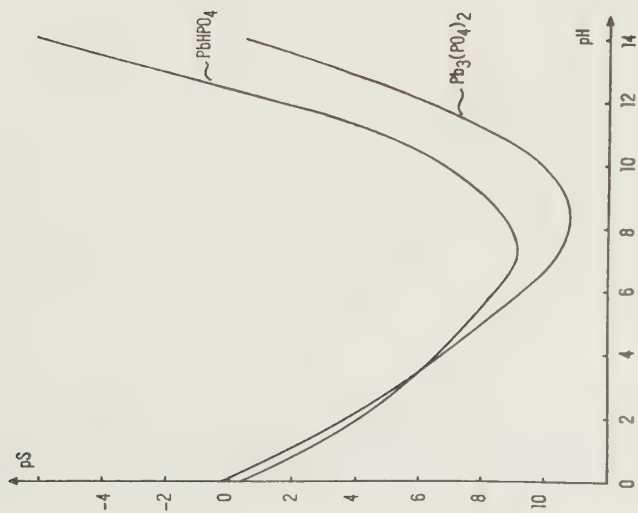


Figure 8 - Valeurs de pS de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ et de PbHPO_4 en fonction du pH pour $|\text{PO}_4|_t = 0,01 \text{ M}$.

pH		0	2	4	6	8	10	12	14
$ \text{PO}_4 _t : 0,10 \text{ M}$	pS:	0,91	4,34	7,24	9,8	11,41	10,60	6,85	1,01
	pS':	,36	5,11	7,46	9,40	9,92	7,79	2,55	-5,24
$ \text{PO}_4 _t : 0,01 \text{ M}$	pS:	-0,15	3,67	6,57	9,20	10,74	9,94	6,19	0,34
	pS':	0,36	4,11	6,46	8,40	8,92	6,79	1,55	-6,24

Tableau 12 - Valeurs de $\text{pS}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}$ et de $\text{pS}'_{\text{PbHPO}_4}$ en fonction du pH.

L'allure des courbes est représentée sur les figures 7 et 8 .

I-3.6.3. EXTRACTION DU MERCURE SUR VS TRAITE AU PLOMB

Afin de vérifier l'influence du plomb sur l'extraction, nous avons traité le VS avec une solution de Pb(II) . Dans un tube en polystyrène, 10 g de VS sont agités avec 12 ml d'une solution de $\text{Pb(NO}_3)_2$ $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ pendant 1 h. Le verre est rincé plusieurs fois à l'eau bidistillée (jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne aucune réaction au plomb) et séché dans l'étuve à 60°C . Nous avons ensuite répété l'extraction de Hg(II) dans les conditions idéales (au pH où l'extraction est maximum) du mode opératoire habituel (v.p.10) en présence du tampon phosphate. Nous avons observé la même précipitation blanche de phosphate de plomb, le rendement d'extraction ayant atteint celui du verre au plomb. Par contre le même VS traité au plomb et ensuite lavé 2 fois avec le tampon phosphate (0,1 M, pH : 3,5 , volume : 10 ml) et bien rincé à l'eau bidistillée, accuse un rendement d'extraction, dans les mêmes conditions, égal à celui de VS initial, soit 30 % environ.

D'autre part, aucune précipitation n'a été observée.

Si nous répétons l'extraction du mercure sur VS toujours dans les mêmes conditions ($|\text{Hg}|_t : 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH (tampon)} : 3,5$, $|\text{PO}_4|_t : 0,01 \text{ M}$, $V_t : 10 \text{ ml}$, quantité de verre : $2,0 \text{ g}$), mais en présence de $|\text{Pb}|_t : 10^{-4} \text{ M}$ introduit dans le tube avant l'agitation, on constate une augmentation très nette du rendement d'extraction malgré la faible concentration de Pb(II) ajouté (soit 80 % environ). Ce qui montre clairement l'influence du plomb, en d'autres termes le rôle du précipité formé (phosphate de plomb) sur le rendement d'extraction.

I-3.6.4. EXTRACTION DU MERCURE SUR VP LAVÉ AU PHOSPHATE

Nous avons procédé à une série de lavage de VP au moyen du tampon phosphate, afin d'effectuer l'extraction du mercure sur ce verre lavé. A cet effet, 2 g de verre au plomb sont agités avec 10 ml de tampon phosphate $|\text{PO}_4|_t : 0,1 \text{ M}$ de pH 3,5 pendant 30 min. Le verre est ensuite séparé, bien rincé à l'eau bidistillée et séché à 60°C . Ainsi on procède de la même façon pour chaque lavage. Ensuite nous avons effectué deux séries d'extraction du mercure pour VP lavé 2 fois et VP lavé 5 fois. Le tableau 13 rend compte des résultats obtenus.

$ \text{PO}_4 _t$ (M)	$\text{pH}_{\text{éq}}$	Extraction %		
		VP non lavé*	VP 2 fois lavé	VP 5 fois lavé
<u>0,10</u>	3,60	75,0	6,5	4,6
	5,10	96,0	42,4	19,7
<u>0,01</u>	5,25	94,0	54,3	37,2
	6,45	93,5	55,3	39,4

Tableau 13 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur le verre au plomb (VP) lavé et non lavé au tampon phosphate ($\text{pH}_{\text{tampon}} : 3,5$, *:voir également figure 4).

En outre, une fois le plomb extrait de la surface des microbilles, nous avons laissé le VP, 5 fois lavé au phosphate, dans 10 ml d'eau bidistillée pendant 96 h afin de vérifier la vitesse de diffusion du plomb de l'intérieur vers la surface des billes. Celle-ci est, en fait très lente. En effet des extractions effectuées sur ces billes "reposées" ne donnent que des rendements d'extraction semblables à ceux indiqués dans le tableau 13.

I-3.6.5. CONCLUSION

Si la concentration de $|\text{PO}_4|_t$ a une influence considérable sur le rendement d'extraction lors de la séparation sur le VS, nous constatons que le VP lavé au phosphate se comporte de façon semblable au VS et ceci d'autant plus que le nombre de lavage augmente.

Comme nous avons vu que le rendement d'extraction augmente sensiblement sur le VS en présence de Pb(II) , nous pouvons alors dire que le phosphate de plomb est le seul responsable pour une extraction presque quantitative du mercure sur le VP. Ainsi nous avons séparé le mercure quantitativement, directement sur le précipité de phosphate de plomb en supprimant les microbilles (voir chapitre I-4.).

I-3.7. ETUDE DU PRINCIPE D'EXTRACTION DU MERCURE(II) SUR LE VERRE SODOCALCIQUE (VS)

LAKHOVA (1 bis) a montré que le verre possède les propriétés d'agent d'adsorption et d'échange d'ion vis-à-vis d'ions en solution. Lors d'une extraction, le sodium du verre peut être échangé, selon l'équilibre suivant, par Hg^{2+} (ou par la particule chargée HgOH^+).



Dans ce chapitre, nous avons tenté de donner une explication au mécanisme d'extraction du mercure ainsi que d'établir le pourcentage approximatif de l'échange ionique (chimisorption) et de l'adsorption (physisorption), d'une part au moyen de VS traité à la soude et d'autre part au moyen de VS activité.

I-3.7.1. EXTRACTION DU MERCURE SUR VS TRAITE A LA SOUDE

Nous avons tout d'abord montré que lorsque la surface des billes de verre possède du sodium "labile", c'est-à-dire des ions sodium fixés par un lavage du verre avec NaOH , le rendement de l'extraction peut être augmenté étant donné que l'échange entre Hg^{2+} et Na^+ se fait plus lentement, selon l'équilibre donné ci-dessus. La marche à suivre est la suivante :

Environ 500 g de VS sont laissés en contact avec 500 ml d'une solution de NaOH $5 \cdot 10^{-2}$ M pendant environ 1 heure. Après avoir rincé plusieurs fois à l'eau bidistillée jusqu'au moment où l'eau de lavage n'est plus alcaline, le verre est séché à l'étuve à 60°C . Une série d'extraction a été effectuée sur ce verre en fonction du pH selon le mode opératoire décrit à la page 9 pour $|\text{PO}_4|_t$: 0,01 M. Le tableau 14 nous montre que le

rendement d'extraction obtenu est nettement supérieur à celui obtenu sur VS non traité en milieu tampon phosphate ou en milieu HClO_4 (v.fig. 4 , page 12).

pH _{éq}	3,25	4,40	5,20	5,85	6,40	6,55	6,70	7,20	8,65	9,70
Ext %	37,3	47,4	52,3	54,0	53,8	51,6	51,7	48,2	35,7	20,3

Tableau 14 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur le verre sodocalcique (VS) traité à la soude en fonction du pH ($|\text{PO}_4|_t$: 0,01 M.) .

L'allure de la courbe est représentée sur la fig. 4, page 12.

Remarque : Pour $|\text{PO}_4|_t$: 0,1 M le rendement est plus faible.

En effet, l'influence de la force ionique semble jouer un rôle important sur le R %.

I-3.7.2. EXTRACTION DU MERCURE SUR VS ACTIVE

Pour déterminer le taux d'échange ionique lors de l'extraction du mercure sur VS, nous avons procédé à une activation neutronique de VS. Il est ainsi possible de contrôler le comportement de ^{24}Na formé ($t_{1/2}$: 15 h) au cours de l'extraction du mercure (^{24}Na en solution aqueuse).

Les irradiations ont été effectuées avec le réacteur homogène A.G.N. 201 P de l'Université de Genève ayant une puissance nominale de 20 W et un flux de neutrons thermiques de 10^9 neutrons/cm²/s (temps d'irradiation : 1 heure, masse de verre irradié 2,0 g). Les spectres γ ont été enregistrés au moyen d'un ensemble Intertechnique muni d'un analyseur SA 40, à 400 canaux.

I-3.7.2.1. Résultats des activations

Nous avons tout d'abord vérifié que dans les conditions d'irradiation seul le sodium était susceptible de présenter une activité importante (les autres éléments entrant dans la composition du verre ayant de faibles sections efficaces, des abondances isotopiques relativement faibles ou des périodes radioactives très courtes). Ce qui est justifié par le spectre γ de 2 g de verre irradié, correspondant à 0,1944 g Na, nous montrant les deux pics caractéristiques de ^{24}Na à 1,37 MeV et 2,76 MeV, figure 9 - a. Le spectre γ de NaOH pur est représenté sur la figure 9 - b. D'autre part une étude de la décroissance radioactive a montré que la période obtenue correspondait bien à celle de ^{24}Na soit $t_{1/2} \approx 15$ h.

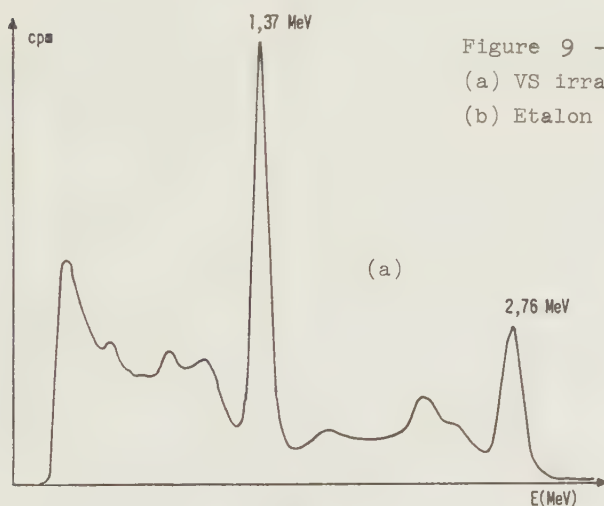
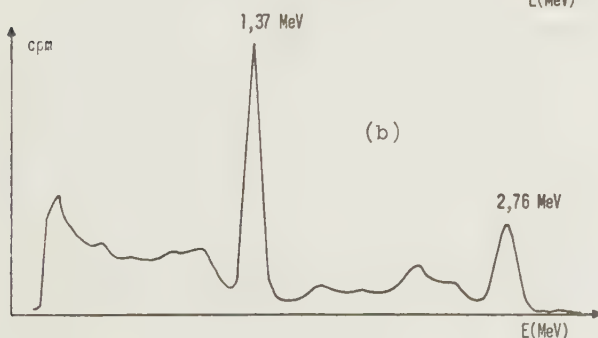


Figure 9 - Spectre γ de ^{24}Na .
(a) VS irradié (masse: 2,0 g),
(b) Etalon NaOH pur.



I-3.7.2.2. Résultats et conclusion

En milieu tampon phosphate, les résultats obtenus n'avaient aucune signification en raison de l'échange isotopique entre le sodium du verre et celui du tampon. Par contre en utilisant de l'acide perchlorique, pour ajuster le pH, nous avons constaté que :

- En milieu acide $\text{pH}_{\text{eq}} : 3,5$, l'échange entre Hg^{2+} et Na^+ était nul, ce qui peut s'expliquer par la formation d'une couche de gel de silice à la surface des billes; ainsi, l'échange ionique ou l'adsorption physique du mercure sur le verre est inhibé.

- A $\text{pH}_{\text{eq}} : 5,0$ et pour $[\text{Hg}]_t = 10^{-4} \text{ M}$, la concentration de ^{24}Na mesurée dans la phase aqueuse variait entre $2 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, ce qui représente un échange de 10 à 25 % (selon l'équilibrium 1). Toutefois, la reproductibilité des résultats était très mauvaise. Il se pourrait que lors du pipetage de la solution surnageante de petites particules de verre non visible à l'oeil (malgré une longue centrifugation) soient entraînées ce qui fausseraient les mesures de l'activité.

D'autre part, nous avons effectué à $\text{pH } 5,0$ (milieu HClO_4) une série d'extraction du mercure sur VS. Après chaque extraction, nous avons procédé à des lavages du verre au moyen de 10 ml de $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (le verre est agité pendant 1 min et centrifugé 10 min). Nous avons répété le lavage plusieurs fois jusqu'au moment où la radioactivité de la solution de lavage était nulle. La radioactivité totale de Hg dans les solutions de lavage nous a permis de connaître la quantité de mercure qui s'est désorbée. A partir de ces résultats nous avons pu calculer que 70 à 85 % du mercure était adsorbé sur le verre (physisorption) et 15 à 30 % était échangé avec Na du verre (chimisorption). Cette étude a été effectuée pour des concentrations de mercure de 10^{-4} à 10^{-5} M . Citons que nous sommes partis de l'hypothèse que le mercure échangé n'est pas libéré lors des lavages.

I-4. EXTRACTION DU MERCURE(II) ET DU COBALT(II) SUR PHOSPHATE DE PLOMB

I-4.1. EXTRACTION DU MERCURE(II) SUR PHOSPHATE DE PLOMB

Dans ce chapitre, nous avons relaté que Hg(II) pouvait être séparé sur phosphate de plomb solide. Nous avons préparé les diverses espèces suivantes : Phosphate de plomb "mixte" formé au sein de la solution à partir de Pb(II) et tampon phosphate (mélange de PbHPO_4 et $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), PbHPO_4 et $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ préparés d'avance (v. les courbes de solubilité fig. 7 et 8). Nous avons aussi montré que l'extraction du mercure sur le phosphate de plomb était relativement sélective et quantitative notamment en présence de Co^{2+} en milieu acide.

I-4.1.1. EXTRACTION SUR PHOSPHATE DE PLOMB MIXTE

I-4.1.1.1. Mode opératoire

Dans un tube en polystyrène, on introduit 1 ml de solution tampon phosphate 1 M, 1 ml de solution de Hg(II) 10^{-4} M (marqué à ^{203}Hg), 1 ml de solution de Pb(II) (sous forme de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. Merck) $2,5 \cdot 10^{-2}$ M et on complète à 10 ml avec de l'eau bidistillée. Le tube est ensuite agité pendant 30 min et centrifugé 15 min. La radioactivité de la solution surnageante est comparée avec celle préparée dans les mêmes conditions mais sans Pb(II) afin de déterminer le taux d'extraction.

I-4.1.1.2. Résultats

Dans le tableau 15 nous trouvons les rendements des extractions en fonction du pH. Voir l'allure de la courbe sur la figure 10.

pH _{éq}	2,20	2,70	3,25	3,50	3,85	5,65	6,60	7,05	7,40	8,00	8,30
Ext %	20,5	66,1	96,9	97,8	98,0	96,6	94,2	93,1	83,2	79,4	60,1

Tableau 15 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur le phosphate de plomb "mixte" en fonction du pH ($|\text{PO}_4|_t$: 0,1 M, $|\text{Hg}|_t$: 10^{-5} M).

I-4.1.2. EXTRACTION DU MERCURE SUR PbHPO_4 I-4.1.2.1. Préparation de PbHPO_4 solide

On ajoute dans 50 ml d'une solution de Pb(II) (sous forme de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) $2,5 \cdot 10^{-1}$ M, une solution de NaHPO_4 (p.a. Merck) 1 M jusqu'à la précipitation complète (15 ml environ). Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée et séché à 50°C .

I-4.1.2.2. Résultats

- 1) Rendement de l'extraction en fonction de la masse de PbHPO_4 à différents pH :

Dans le tableau 16, nous trouvons les rendements des extractions à pH 2,3 et 7,0. A pH 11,0 ceux-ci étaient nulles pour les mêmes masses de PbHPO_4 . L'allure des courbes est représentée sur la figure 11.

Masse (g)	0,01	0,05	0,10	0,20
Ext. % à $\text{pH}_{\text{eq}} 2,3$	2,0	15,9	34,3	50,1
Ext. % à $\text{pH}_{\text{eq}} 7,0$	89,8	98,6	98,8	99,2

Tableau 16 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur PbHPO_4
en fonction de la masse de celui-ci.
($|\text{PO}_4|_t$: 0,1 M, $|\text{Hg}|_t$: 10^{-5} M.)

- 2) Rendement de l'extraction en fonction du pH :

En fixant la masse de PbHPO_4 à 0,01 g, nous avons effectué une série d'extractions en fonction du pH. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 17. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 10.

pH_{eq}	2,25	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5,00
Ext. %	2,5	28,8	58,6	65,8	82,7	93,2	93,6	88,1	45,6	38,1	24,2	

Tableau 17 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur PbHPO_4 (solide)
en fonction du pH (masse de PbHPO_4 : 0,01 g,
 $|\text{PO}_4|_t$: 0,10 M, $|\text{Hg}|_t$: 10^{-5} M).

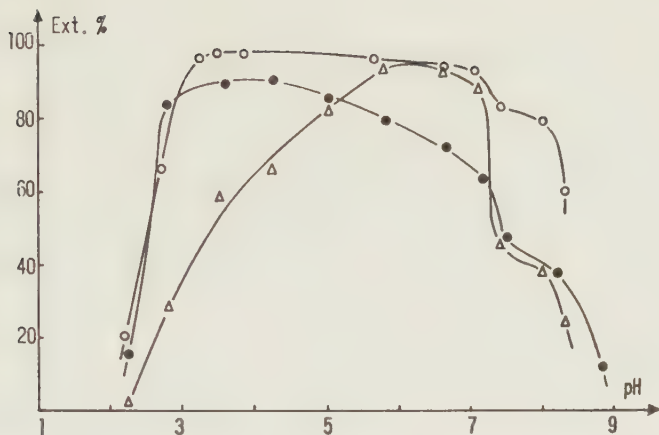


Figure 10 - Rendement d'extraction du mercure(II) en fonction du pH ($|\text{Hg}|_t : 10^{-5} \text{ M}$, $|\text{PO}_4|_t : 0,10 \text{ M}$). (o) : sur phosphate de plomb mixte, (●) : sur $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, (Δ) : sur PbHPO_4 .

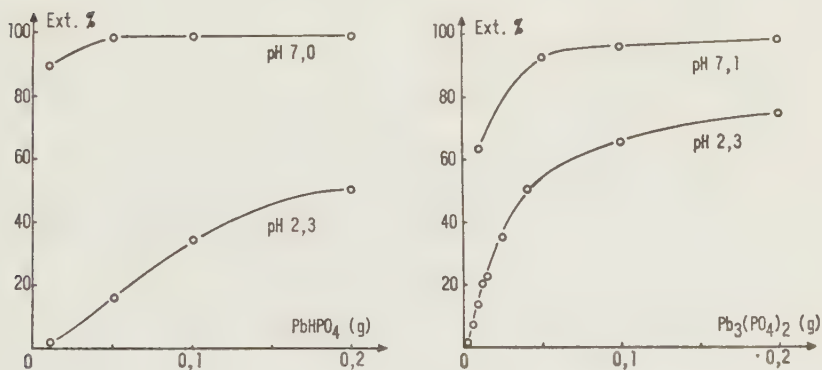


Figure 11 - Rendement d'extraction du mercure(II) sur PbHPO_4 en fonction de la masse de celui-ci.

Figure 12 - Rendement d'extraction du mercure(II) sur $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ en fonction de la masse de celui-ci.

I-4.1.3. EXTRACTION DU MERCURE SUR $Pb_3(PO_4)_2$ solide

I-4.1.3.1. Préparation de $Pb_3(PO_4)_2$ solide

On ajoute à 50 ml d'une solution de $Pb(II)$ $2,5 \cdot 10^{-1}$ M environ 10 ml d'une solution de Na_3PO_4 1 M (p.a.Merck). Le précipité est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée et ensuite séché à $50^\circ C$.

I-4.1.3.2. Résultats

- 1) Rendement de l'extraction en fonction de la masse de $Pb_3(PO_4)_2$ à différents pH :

Les tableaux 18 et 19 nous donnent les valeurs obtenues à pH 2,30 et 7,15 respectivement. L'allure des courbes est représentée sur la figure 12. A pH 11,0 le rendement de l'extraction était nulle pour des quantités de $Pb_3(PO_4)_2$ variant entre 0,01 et 0,2 g.

masse (mg)	3	6	9	12	15	25	50	100	200
Ext. %	0,9	7,4	13,7	20,1	22,1	35,0	50,2	65,6	74,4

Tableau 18 - Rendement d'extraction de $Hg(II)$ sur $Pb_3(PO_4)_2$ (solide) en fonction de la masse de celui-ci ($pH_{eq} : 2,30$, $|PO_4|_t : 0,1 M$, $|Hg|_t : 10^{-5} M$).

masse (mg)	10	50	100	200
Ext. %	63,5	92,7	96,1	98,4

Tableau 19 - Rendement d'extraction de $Hg(II)$ sur $Pb_3(PO_4)_2$ (solide) en fonction de la masse de celui-ci ($pH_{eq} : 7,15$, $|PO_4|_t : 0,1 M$, $|Hg|_t : 10^{-5} M$).

2) Rendement de l'extraction en fonction du pH :

En fixant également la masse de $Pb_3(PO_4)_2$ à 0,01 g, nous avons effectué l'extraction du mercure en fonction du pH. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 20. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 10.

pH_{eq}	2,25	2,80	3,60	4,25	5,00	5,80	6,65	7,15
Ext. %	15,6	83,3	90,9	85,6	79,6	72,5	63,5	47,5

pH_{eq}	7,50	8,20	8,85
Ext. %	47,5	37,7	12,1

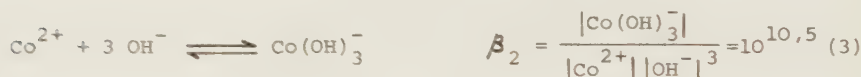
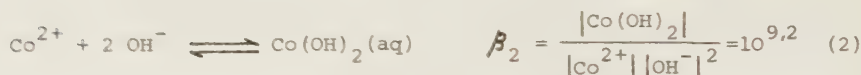
Tableau 20 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur $Pb_3(PO_4)_2$ (solide) en fonction du pH (masse de $Pb_3(PO_4)_2$: 10 mg, $[PO_4]_t$: 0,1 M, $[Hg]_t$: 10^{-5} M).

I-4.2. EXTRACTION DU COBALT(II) SUR PHOSPHATE DE PLOMB

Nous avons choisi le cobalt(II) comme modèle, car son comportement en milieu hydroxyle est voisin de celui du mercure(II).

1-4.2.1. ETUDE THEORIQUE DU COMPORTEMENT DU COBALT(II) EN MILIEU COMPLEXANT HYDROXYLE ET SOLUBILITE DES PHOS- PHATES DE COBALT

En milieu complexant hydroxyle, les complexes suivants sont donnés dans les tables (6) :



1-4.2.1.1. Coefficient de complexation $\alpha_{\text{Co(OH)}}$

Il peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\alpha_{\text{Co(OH)}} = \frac{|\text{Co}|_t}{|\text{Co}^{2+}|} = 1 + \beta_1 |\text{OH}^-| + \beta_2 |\text{OH}^-|^2 + \beta_3 |\text{OH}^-|^3 \quad (4)$$

Les valeurs de $\log \alpha_{\text{Co(OH)}}$ sont données dans le tableau 21 en fonction du pH. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 5 .

pH	0 → 7	8	9	10	11	12	13	14
$\log \alpha$	← 0 →	0,01	0,15	1,28	3,22	5,28	7,67	10,52

Tableau 21- Valeurs de $\log \alpha_{\text{Co(OH)}}$ en fonction du pH

1-4.2.1.2. Calcul de la répartition des différentes particules (%)

Elle peut être calculée à partir des équations suivantes pour $|\text{Co}|_t : 100$, à tout pH :

$$|\text{Co}^{2+}| \quad \% = \frac{|\text{Co}|_t}{\alpha} = \frac{100}{\alpha} \quad (5)$$

$$|\text{CoOH}^+| \quad \% = \beta_1 |\text{Co}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-| = 10^{4,4} \frac{100}{\alpha} \cdot |\text{OH}^-| \quad (6)$$

$$|\text{Co(OH)}_2| \quad \% = \beta_2 |\text{Co}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^2 = 10^{9,2} \frac{100}{\alpha} \cdot |\text{OH}^-|^2 \quad (7)$$

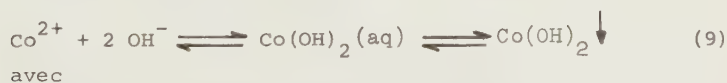
$$|\text{Co(OH)}_3^-| \quad \% = \beta_3 |\text{Co}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^3 = 10^{10,5} \frac{100}{\alpha} \cdot |\text{OH}^-|^3 \quad (8)$$

Les valeurs calculées sont données dans le tableau 22 .
L'allure des courbes est représentée sur la figure 13 .

pH	0	7	8	9	10	11	12	13	14
Co^{2+}	←100→	97,8	70,8	5,0	←	0	→		
CoOH^+	← 0 →	2,1	17,8	12,2	1,9	←	0	→	
Co(OH)_2	← 0 →	0,1	11,4	82,7	95,8	83,2	33,0	4,6	
Co(OH)_3^-	←	0	→	0,1	2,3	16,8	67,0	95,4	

Tableau 22 - Répartition théorique (en %) de Co^{2+} et
de ses complexes hydroxylés en fonction du pH.

I-4.2.1.3. Solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II)



$$K_s = 10^{-15,6} = |\text{Co}^{2+}| \cdot |\text{OH}^-|^2 \quad (7) \quad (10)$$

$$\text{Solubilité, } S = |\text{Co}|_t = |\text{Co}^{2+}| + |\text{CoOH}^+| + |\text{Co(OH)}_2| + |\text{Co(OH)}_3^-| \quad (11)$$

en remplaçant $|\text{Co}|_t$ tiré de (4) et par la suite $|\text{Co}^{2+}|$
tiré de (10), on a :

$$S = \frac{K_s}{|\text{OH}^-|^2} \cdot \alpha_{\text{Co(OH)}} \quad (12)$$

Le tableau 23 donne les valeurs de pS (- log S) calculées à partir de l'équation (12) en fonction du pH. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 14 .

pH	0	2	4	6	8	10	12	14
pS	-12,4	-8,4	-4,4	-0,4	3,6	6,32	6,32	5,08

Tableau 23 - Valeurs de pS de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ↓ en fonction du pH.

I-4.2.1.4. Solubilité des phosphates de cobalt(II)

a) Solubilité de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$:



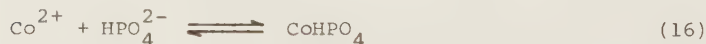
avec

$$K_s = 10^{-34,7} = [\text{Co}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad (6) \quad (14)$$

La solubilité $S_{\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2}$ peut être calculée comme décrite à la page 19 à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{1}{3} \cdot \sqrt[3]{\frac{K_s}{2} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}^2 \cdot \alpha_{\text{Co}(\text{OH})}} \quad (15)$$

b) Solubilité de CoHPO_4 :



avec

$$K'_s = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-6,7} \quad (6) \quad (17)$$

La solubilité, S'_{CoHPO_4} est donnée par l'équation suivante:

(voir page 20)

$$S' = \frac{K'_s}{\beta_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4]_t} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot \alpha_{\text{Co}(\text{OH})} \quad (18)$$

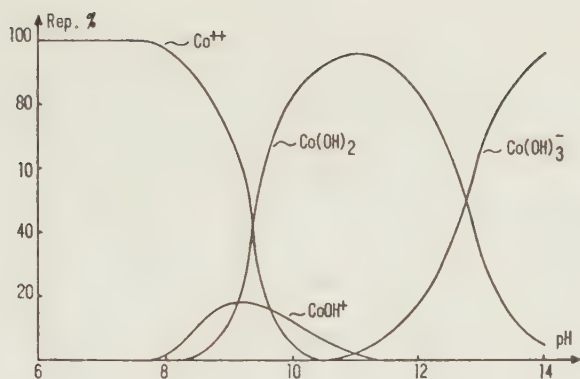


Figure 13 - Répartition théorique (en %) de Co^{2+} et de ses complexes hydroxylés en fonction du pH.

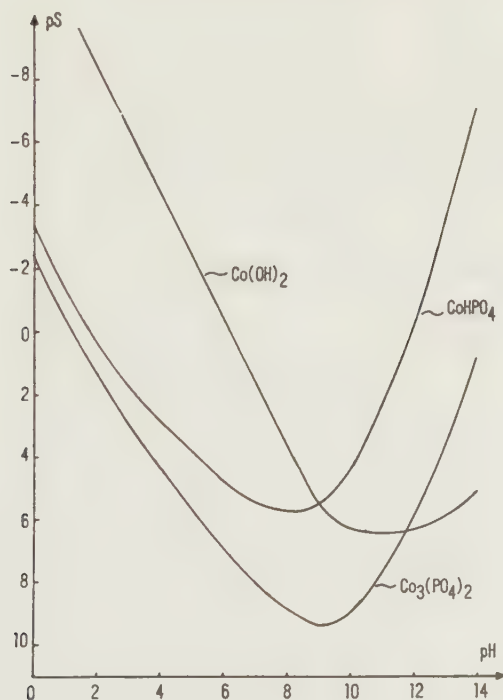


Figure 14 - Valeurs de pS en fonction du pH.

- Pour Co(OH)_2
 - Pour $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
 - Pour CoHPO_4
- } $[\text{PO}_4]_t = 0,1 \text{ M}$

Les valeurs de pS et pS' calculées en fonction du pH sont données dans le tableau 24 pour $|PO_4|_t : 0,10 \text{ M}$.
L'allure des courbes est représentée sur la figure 14.

pH	0	2	4	6	8	10	12	14
pS	-2,42	1,41	4,31	6,94	8,83	8,96	5,98	0,85
pS'	-3,30	0,45	2,80	4,75	5,66	4,42	-0,05	-7,12

Tableau 24 - Valeurs de $pS_{Co_3(PO_4)_2}$ et de pS'_{CoHPO_4} en fonction du pH .

$$|PO_4|_t = 0,10 \text{ M.}$$

I-4.2.2. RESULTATS

L'extraction du cobalt(II) sur le phosphate de plomb "mixte" a été effectuée dans les mêmes conditions qu'au paragraphe I-4.1.1. et ceci pour $|Co|_t : 10^{-5} \text{ M}$, marqué par ^{60}Co ($t_{1/2} = 5,2 \text{ ans}$) et $|PO_4|_t : 0,1 \text{ M}$. Les résultats obtenus en fonction du pH sont donnés dans le tableau 25. Les mêmes points sont reportés sur la figure 15 ainsi que la courbe de précipitation théorique de $Co_3(PO_4)_2$ en fonction du pH .

$pH_{\text{éq}}$	2,2	2,4	2,9	3,5	4,6	6,4	7,0	7,5	8,3
Ext. %	~1,0	~1,0	1,9	2,2	28,9	91,4	94,2	95,1	97,1

Tableau 25 - Rendement d'extraction de $Co(II)$ sur le précipité de phosphate de plomb "mixte" en fonction du pH ($|PO_4|_t : 0,1 \text{ M}$, $|Co|_t : 10^{-5} \text{ M}$).

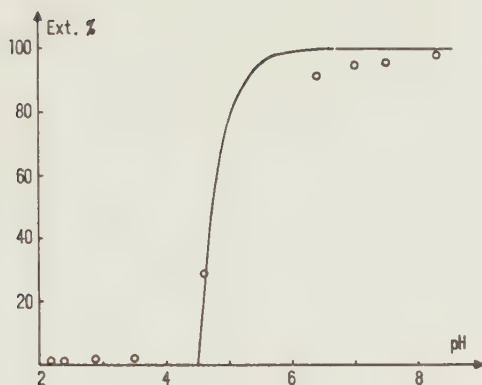


Figure 15 - Rendement d'extraction du cobalt(II) sur phosphate de plomb en fonction du pH
 $(|Co|_t : 10^{-5} \text{ M} , |PO_4|_t : 0,1 \text{ M})$.
 — : courbe de précipitation théorique
 de $Co_3(PO_4)_2$
 ○ : points expérimentaux.

I-4.3. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

En considérant les résultats obtenus (fig. 10), nous constatons que:

- L'extraction du mercure est quantitative sur le phosphate de plomb préparé fraîchement au sein de la solution à partir de Pb (II) et de tampon phosphate entre pH 3,3 - 7,0 environ (courbe-a).
- Sur $PbHPO_4$ et $Pb_3(PO_4)_2$, cette extraction passe par un maximum entre pH 3,5-4,5 lors de l'extraction sur $Pb_3(PO_4)_2$ et entre 5,8-6,5 sur $PbHPO_4$ (courbes b et c).
- L'extraction du mercure(II) est également quantitative et sélective en présence de cobalt(II) et en milieu acide. En

effet la figure 15 montre que l'extractin du cobalt commence pratiquement à partir de pH 4,0-4,5 environ. Par contre celle du mercure est déjà quantitative à pH 3,5. Il nous semble que les particules neutres sont adsorbées spécifiquement sur le précipité en question à ce pH acide (puisque 80 % du mercure se trouve déjà sous forme $\text{Hg}(\text{OH})_2$ à pH 3,5 tandis que le cobalt est encore sous forme de Co^{2+} jusqu'à pH 8,0 environ, voir les figure 1 et 13). D'autre part, les courbes de solubilité du phosphate de cobalt (fig. 14) nous montrent que pour une concentration de $[\text{Co}]_t : 10^{-5} \text{ M}$ et $[\text{PO}_4]_t : 0,1 \text{ M}$, le précipité de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ commence à se former théoriquement à partir de pH 4,5 (voir la courbe de précipitation théorique pour la même concentration de cobalt, fig. 15). Pratiquement, on constate une augmentation apparante du rendement d'extraction à partir de pH 4,0-4,5, mais il ne s'agit donc pas là d'une véritable extraction, le cobalt précipitant sous forme de phosphate (entraînement ou co-précipitation).

Remarque: Nous avons également extrait le mercure(II) quantitativement sur le précipité de phosphate de fer(III) ($K_s = 10^{-21,9}$ (5)) en présence de cobalt(II) et en milieu acide pH $< 4,0$. Le comportement des deux ions était identique sur FePO_4 comme dans le cas du phosphate de plomb.

I-5. COMPORTEMENT DU MERCURE(II) SUR LES ARGILES EN VUE DE SON EXTRACTION

Nous avons étudié brièvement l'extraction du mercure(II) sur quelques types d'argiles commercialisés (fournis par la maison CARL JAGER K.G., Höhr- Grenzhäusen/Allemagne) dont les constituants certifiés sont donnés ci-dessous:

Type	Constituant %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	TiO ₂	SO ₃
1	80,0	13,0	1,1	0,1	1,5	←1,2→	-	-	-	-
2	70,5	19,7	1,1	0,2	0,6	←2,1→	-	-	-	-
3	59,6	27,5	0,9	0,3	0,8	2,5	0,3	-	-	-
4	54,0	31,0	0,7	1,0	0,4	3,0	0,5	-	0,6	-
5	51,0	33,0	1,0	0,6	0,3	2,0	0,1	-	-	-
6	54,1	24,1	11,2	0,4	0,4	1,5	1,1	-	-	-
7	58,6	19,8	8,1	0,1	0,1	5,3	3,5	-	-	-
8	25-30	11-13	22-24	0,4	0,3	-	-	14-16	-	0,02

Le tableau 26 donne les valeurs de rendement des extractions en milieu non tamponné avec 10 ml d'une solution de Hg(II) 10⁻⁵ M (masse d'argile: 1 et 2 g, temps d'agitation: 30 min, temps de centrifugation: 15 min).

Type d'argile	Masse : 1,0 g.		Masse : 2,0 g.	
	pH _{éq}	Ext. %	pH _{éq}	Ext. %
1	4,75	95,9	5,00	98,8
2	5,20	94,6	5,40	98,4
3	6,60	96,2	6,70	98,0
4	6,05	98,4	6,25	99,0
5	6,10	24,1	6,30	35,3
6	6,75	96,4	7,00	99,1
7	6,00	94,8	6,15	98,8
8	7,70	98,5	7,80	99,2

Tableau 26 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur différents types d'argile (milieu non tamponné, [Hg]_t: 10⁻⁵ M).

I-5.1. Extraction en fonction des masses d'argile

Nous avons effectué une série d'extraction du mercure(II) sur les types d'argile 1, 4 et 8 en fonction de diverses quantités et en milieu non tamponé. Le tableau 27 rend compte des résultats obtenus.

Masse (g)	type 1		type 4		type 8	
	pH _{éq}	Ext. %	pH _{éq}	Ext. %	pH _{éq}	Ext. %
0,1	4,00	37,8	4,15	70,6	6,80	95,2
0,2	4,10	54,9	4,50	89,6	7,25	96,6
0,4	4,25	76,0	5,15	97,3	7,45	97,5
0,6	4,40	85,9	5,60	97,9	7,60	98,0
0,8	4,60	92,7	5,85	98,4	7,65	98,3
1,0	4,75	97,1	6,05	98,7	7,70	98,4
1,5	4,90	98,5	6,20	99,0	7,75	98,4
2,0	5,00	98,9	6,25	99,2	7,80	98,9
2,5	5,05	99,0	6,25	99,4	7,80	99,3

Tableau 27 - Rendement d'extraction de Hg(II) sur différents types d'argile en fonction de la masse de celle-ci (milieu non tamponé, $|\text{Hg}|_t : 10^{-5} \text{ M}$).

I-5.2. Extraction en fonction du pH

En milieu tamponé phosphate, nous avons effectué l'extraction de Hg(II) en fonction du pH sur les types d'argile 4 et 5. Le pH variant entre 3,0 - 8,0 et pour une masse d'argile : 1,0 g, le rendement d'extraction était toujours >98 % pour le type 4; par contre pour le type 5, l'extraction était nulle en milieu acide et elle augmentait avec le pH à partir de 4,0 environ.

DEUXIEME PARTIE

II - ETUDE DE LA PRECONCENTRATION ET SEPARATION DE TRACES DE MERCURE SUR POUDRE DE CUIVRE METALLIQUE ET SON DOSAGE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME (SAASF)

II-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage de traces de mercure dans les milieux naturels. Elles ont été recensées et discutées par CHILOV (8). D'une façon générale, il apparait que les méthodes autres que l'activation neutronique et l'absorption atomique sans flamme ne sont pas assez sensibles ou demandent une longue préparation qui peut donner lieu à des contaminations ou à des pertes non négligeables.

Si l'activation neutronique est une méthode très sensible, elle nécessite toutefois un réacteur nucléaire ainsi qu'un appareillage de détection approprié. Dans certains cas la méthode est non destructive, toutefois il est souvent nécessaire de faire une séparation et dans de nombreux cas une minéralisation des échantillons (9-11).

Actuellement, la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme est la méthode la plus souvent utilisée pour la détermination de traces de mercure. Elle est relativement sensible, rapide et simple. Dans une étude bibliographique CHILOV (8) et URE (12) décrivent et discutent les différentes techniques de dosage du mercure par SAASF dans différents milieux.

Lorsque la concentration du mercure est relativement élevée, la technique de réduction-aération (réduction du mercure(II) par Sn(II) et entraînement des vapeurs de mercure métallique ainsi formé au moyen d'un gaz porteur) permet très

souvent une détermination directe (sans aucune séparation ni préconcentration) du mercure d'un milieu aqueux ou d'échantillons minéralisés (biologiques et minéraux). Ainsi HATCH et OTT (13) ont dosé le mercure dans certains milieux naturels jusqu'à 1 ppb en solution. Cette même technique de réduction-aération à circuit fermé ou ouvert utilisant N_2 ou Ar comme gaz porteur a été appliquée aussi par d'autres auteurs (14-20).

Dans le plupart des cas un traitement préalable de l'échantillon est nécessaire. De nombreuses méthodes ont été proposées consistant soit à une oxydation, soit à une minéralisation de l'échantillon avant la réduction par $Sn(II)$. Nous citons brièvement les principales méthodes proposées dans le travail de URE (12). On utilise très souvent un acide fort: l'acide nitrique pour mettre en solution certains aliments, les sols (15), l'acide chromique pour l'urine (21); le mélange sulfonitrique pour les poissons, les eaux résiduaires et effluents (22); le pentoxyde de vanadium pour l'attaque de certains échantillons biologiques; l'oxydation avec du permanganate de potassium pour les eaux (23). La minéralisation par un mélange d'acides peut être complétée par une oxydation avec de l'eau oxygénée ou du persulfate de potassium pour les poissons (24), les sols (25), les eaux (26). Le traitement par le mélange sulfonitrique peut être complété par une oxydation avec l'acide perchlorique pour les poissons, les aliments (25), les tissus humains, l'urine (17), les matières biologiques, les eaux (25), les effluents et d'autres liquides, etc. (25). La minéralisation par l'acide sulfurique avec oxydation par le permanganate et le perhydre a été utilisée pour les poissons (27), les sols (13) et les eaux (28). Le barbotage de O_3 (29) et la photo-oxydation par les UV (30, 30 bis) ont été appliqués pour l'oxydation des matières organiques dans les eaux.

La technique de réduction-aération est également appliquée pour la différenciation du mercure organique et inorganique dans différents milieux biologiques (31-33). Cette même technique est appliquée pour le dosage du mercure dans les

ongles et dans les cheveux, après minéralisation de l'échantillon, (34) ou dans l'air après absorption du mercure dans une solution de permanganate en milieu acide sulfurique (35).

La sensibilité de la technique de réduction-aération dépend principalement de l'appareillage, du volume de l'échantillon et de la concentration en mercure. D'une façon générale, on peut doser jusqu'à quelques ng/g (12) avec une limite de détection de 1 ng absolu (36).

Toutefois pour des concentrations relativement faibles, cette méthode directe de dosage n'est plus suffisamment sensible. Certains auteurs préconisent une préconcentration combinée à la réduction-aération suivie d'une récupération du mercure dans un mélange acide-permanganate (16,37,38) ou l'amalgamation sur Ag ou Au métallique (39,40) ou encore préconcentration sur charbon actif (41). La technique de réduction-aération est aussi appliquée à la détermination du mercure dans l'eau de mer après préconcentration par flottation colloïdale (42) ou encore dans des matières biologiques après combustion dans "la bombe à oxygène de Schöniger" (12,16,43,44).

En milieu aqueux et acide, la déposition électrochimique du mercure sur des métaux tels que Pt, Au, Ag ou Cu (20, 44-52) pour de faibles volumes de solutions est préférée étant donné la sensibilité du dosage et ceci malgré la durée relativement longue de la méthode (52) et certaines interférences signalées (46, 53). Lorsque l'échantillon à analyser se présente sous forme solide (matières minérales ou biologiques), on procède très souvent à une pyrolyse ou à une combustion, ce qui permet de préconcentrer les vapeurs de mercure sur un métal, souvent Au (12, 52-59). Dans le cas du dosage du mercure dans un échantillon gazeux (air par exemple), la préconcentration peut s'effectuer par le passage direct de celui-ci sur le métal noble (12, 60). La rapidité de cette technique de préconcentration par rapport à une minéralisation par voie humide est considérable et les contaminations dues aux réactifs sont éliminées. Dans les techniques que nous avons mis au point et décrites dans ce paragraphe, le mercure est évaporé dans un dispositif de mesure à système fermé ou ouvert au moyen d'un effet thermique.

II-2. INTRODUCTION

Dans une seconde partie de notre travail, nous proposons une technique de préconcentration et de séparation de traces de mercure sur poudre de cuivre métallique qui présente, comparée aux autres techniques, certains avantages particuliers lorsqu'on recherche la rapidité, la sensibilité, la sélectivité et la simplicité des manipulations. Le principe de base de cette technique a été proposé par divers auteurs (9, 61-64).

Le mercure est séparé dans une microcolonne contenant la poudre de cuivre métallique. La microcolonne est ensuite utilisée pour la détermination directe du mercure par SAASF.

Nous avons tout d'abord étudié les différents paramètres régissant la séparation et le dosage du mercure, en milieu aqueux. Ensuite l'application à la préconcentration et au dosage du mercure dans les eaux naturelles et à certaines eaux usées a été mise au point. Finalement une technique de combustion et de minéralisation appliquées respectivement aux échantillons solides et à certains milieux biologiques liquides a été étudiée.

II-3. ETUDE ANALYTIQUE DE LA SEPARATION ET DE LA PRECONCENTRATION DU MERCURE (II) PAR REDUCTION SUR MICROCOLONNE DE CUIVRE METALLIQUE

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la séparation et la préconcentration en fonction des différents paramètres afin d'en déterminer les meilleures conditions.

II-3.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II-3.1.1. Réactifs et matériels

- Solutions de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ de différentes concentrations p.a. Merck, marquées au ^{203}Hg fourni par C.E.A. France ($t_{1/2}$: 47 jours)
- HNO_3 p.a. Merck
- Méthanol p.a. Merck
- Poudre de cuivre pure Siegfried
- Laine de quartz
- Seringue en polyéthylène (1 à 50 ml)
- Tube en pyrex ($\varnothing_{\text{int}}$: 3 mm, $\varnothing_{\text{ext}}$: 6 mm)

II-3.1.2. Préparation des microcolonnes de cuivre

Le tube en pyrex est légèrement étiré à l'une des extrémités afin de retenir la laine de quartz sur laquelle repose la poudre de cuivre. Il est ensuite lavé avec de l'acide nitrique chaud (1+1), rincé à l'eau bidistillée et au méthanol, séché à l'étuve, puis chauffé au four à 500°C pendant 6 h ainsi que la laine de quartz, afin d'éliminer d'éventuelles traces de particules pouvant interférer lors du dosage proprement dit du mercure. On met ensuite sur la laine de quartz une hauteur active de poudre de cuivre de 2 à 10 mm, figure 16.

II-3.1.3. Mode opératoire

Au moyen d'une seringue (A), (figure 16 - a), on fait passer avec un débit contrôlé une solution de nitrate de mercure de molarité et pH connus à travers la microcolonne de cuivre. Les mesures de l'intensité du rayonnement γ de ^{203}Hg

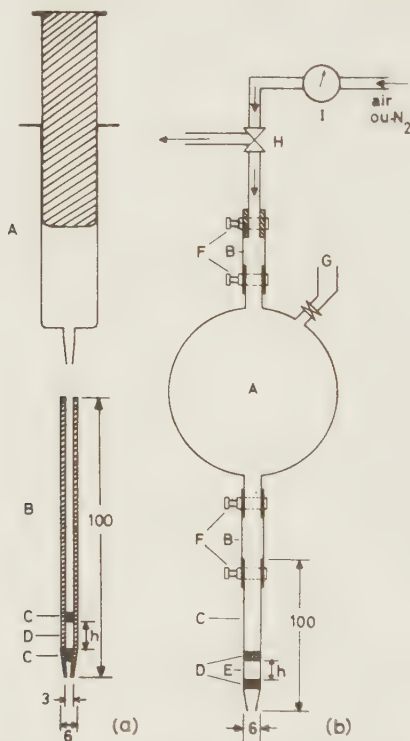


Fig. 16- Système de séparation du mercure sur microcolonne de cuivre. (a) Pour solutions de faible volume: (A) seringue 1-50 ml en polyéthylène, (B) colonne de cuivre, (C) laine de quartz, (D) poudre de cuivre. $h = 2-10$ mm. (b) Pour solutions de grand volume: (A) ballon 50-1000 ml en pyrex, (B) tuyau en polyéthylène, (C) colonne de cuivre, (D) laine de quartz, (E) poudre de cuivre (environ 100 mg), (F) bague de fixation, (G) ouverture pour introduction de la solution, (H) robinet à 3 voies, (I) manomètre.

sont effectuées au moyen d'un compteur "Packard auto-gamma spectrometer" model 3002, avec une précision de $\pm 5\%$. Les rendements de la séparation ont été déterminés en comparant

l'activité de la solution de mercure avant et après le passage sur la microcolonne de cuivre :

$$R \% = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100$$

où

A_i : Activité initiale de la solution (avant la séparation)

A_f : Activité finale de la solution (après la séparation)

II-3.2. ETUDE DES CONDITIONS DE LA SEPARATION DU MERCURE DE SOLUTIONS DE PETIT VOLUME

II-3.2.1. Détermination de la masse de cuivre nécessaire

Des essais préliminaires nous ont montré qu'en milieu acide nitrique $\text{pH} \leq 3$, la séparation était quantitative pour des concentrations en mercure variant entre 10^{-4} et 10^{-9} M. Les résultats du tableau 28 ont été obtenus pour $|\text{Hg}|_t: 10^{-4}$ M, $\text{pH} : 2,2$, $D : 1 \text{ ml/min}$, $V_t : 5 \text{ ml}$.

h_{Cu} (mm)	masse de Cu (mg)	R (%)
2	40	99,7
3	60	99,8
5	100	99,7
10	200	99,5

Tableau 28 - Rendement de l'extraction de mercure en fonction de la hauteur de cuivre (ou masse de cuivre), Hg absolu: $100,3 \mu\text{g}$.

Nous remarquons immédiatement que pour les conditions choisies le rendement de la séparation est quantitatif même

pour une hauteur de 2 mm (40 mg environ). Nous avons alors, sauf indication contraire, adopté dans la suite de notre travail une hauteur active de 5 mm (~ 100 mg).

II-3.2.2. Rendement de la séparation en fonction du pH

La réduction du mercure (II) sur le cuivre métallique dépend du potentiel du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ donné par l'équation de Nernst:

$$E = E_{\text{O}}^{\text{Hg}} + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \cdot \ln a_{\text{Hg}}$$

où

E_{O}^{Hg} : Potentiel redox normal du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0 = 0,85$ V

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

n : Nombre d'électron mise en jeu

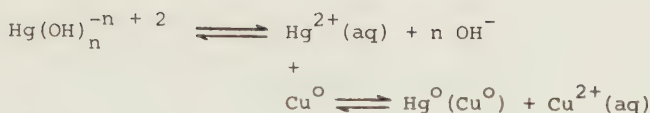
F : Constante de Faraday

a_{Hg} : Activité de Hg^{2+}

$$a_{\text{Hg}} \simeq |\text{Hg}^{2+}| = \frac{|\text{Hg}|_t}{\alpha_{\text{Hg(L)}}}$$

où $\alpha_{\text{Hg(L)}}$ est le coefficient de complexation. La concentration du mercure (II) libre dépendra donc du pH auquel on effectue la séparation, c.à.d., en absence de toute autre particule complexante, de $\alpha_{\text{Hg(OH)}}$ (v. fig. 5).

Il est à prévoir que le potentiel du couple reste, pour des pH compris entre 0 et 8, supérieur à celui du cuivre ($E_{\text{O}}^{\text{Cu}} = 0,35$ V). La réduction pourra donc théoriquement s'effectuer pour des concentrations de $|\text{Hg}|_t$ jusqu'à 10^{-15} M à pH: 0 et jusqu'à 10^{-8} M à pH : 8,0 . Le rendement de la séparation dépendra aussi de la cinétique de la réduction du mercure d'une part, et essentiellement de celle régissant la dissociation des complexes hydroxylés de mercure d'autre part (la vitesse de passage de la solution dans la colonne doit donc être contrôlée, v. plus loin). Réaction globale :



De la figure 1 nous pouvons conclure que les complexes HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ commencent à se former entre pH 2 - 3 , d'où l'hypothèse que c'est à partir de ces valeurs de pH que le rendement de la séparation peut être affecté. Pratiquement, cette allégation est confirmée. Le tableau 29 donne les valeurs de R % en fonction du pH pour différentes concentrations en mercure, D : 1 ml/min, V_t : 5 ml . L'allure des courbes est donnée sur la figure 17 .

pH	Rendement (%)				
	$[\text{Hg}]_t \text{ (M)}$				
	1.10^{-4}	5.10^{-5}	1.10^{-5}	5.10^{-6}	1.10^{-6}
2,3	99,3	99,4	99,2	99,1	99,3
3,0	99,6	99,3	99,1	98,9	98,0
4,1	98,1	97,8	96,6	95,7	85,8
5,1	97,0	94,9	87,3	81,5	66,3
6,0	78,2	71,8	69,8	59,6	37,5
7,1	26,2	52,8	25,7	45,5	29,6
8,0	13,1	31,3	19,9	21,1	26,2

Tableau 29 - Rendement de la séparation en fonction du pH pour diverses concentrations de mercure(II), V_t : 5 ml , D : 1,0 ml/min , h_{Cu} : 5 mm .

Nous constatons que la séparation est pratiquement quantitative pour les concentrations étudiées ($[\text{Hg}]_t$: 10^{-6} - 10^{-4} M) jusqu'à pH : 3,5 , puis le rendement (R %) diminue avec

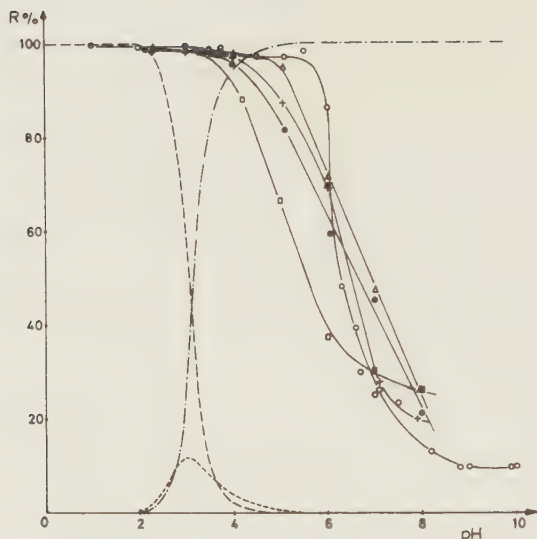


Fig.17- Rendement de la séparation en fonction du pH pour divers concentrations de $[Hg]$: $10^{-4} M$ (○); $5 \cdot 10^{-5} M$ (△); $1 \cdot 10^{-5} M$ (+); $5 \cdot 10^{-6} M$ (●); $1 \cdot 10^{-6} M$ (□). Domaine d'existence des divers complexes hydroxylés de Hg: ——— Hg^{2+} ; ---- $HgOH^{+}$; - - - $Hg(OH)_2$. Débit 1.0 ml min^{-1} . Volume 5 ml. h_{Cu} 5 mm. Système (a).

l'augmentation du pH et ceci d'autant plus rapidement que la concentration de mercure diminue. Il nous semble donc que la vitesse de passage de la solution sur le cuivre doit jouer un rôle important.

II-3.2.3. Influence du débit sur le rendement de la séparation

Afin de vérifier les hypothèses émises dans le paragraphe précédent, nous avons étudié le rendement de la séparation en fonction du temps de contact solution-cuivre en faisant varier le débit de la solution. Dans le tableau 30, nous trouvons les résultats de $R\%$ en fonction de $D(\text{ml/min})$ pour différents pH et pour $|Hg|_t$: 10^{-5} et $5 \cdot 10^{-7} M$, v_t : 5 ml, h_{Cu} : 5 mm.

pH	$ \text{Hg} _t : 10^{-5} \text{ M.}$			$ \text{Hg} _t : 5.10^{-7} \text{ M.}$		
	t(min)	D(ml/min)	R %	t(min)	D(ml/min)	R %
2,5	0,5	10,0	99,3	0,5	10,0	97,9
	1,0	5,0	99,5	1,0	5,0	99,0
4,0	1,0	5,0	92,5	-	-	-
	2,0	2,5	94,0	-	-	-
	5,0	1,0	97,1	-	-	-
5,0	1,0	5,0	47,4	1,0	5,0	31,8
	3,0	5/3	58,9	3,0	5/3	33,5
	5,0	1,0	87,3	6,0	5/6	45,6
	10,0	0,5	96,9	10,0	0,5	54,8
6,3	1,0	5,0	23,5	-	-	-
	3,0	5/3	44,7	-	-	-
	5,0	1,0	56,0	-	-	-
	10,0	0,5	74,4	-	-	-
7,0	1,0	5,0	16,0	1,0	5,0	15,8
	3,0	5/3	26,8	5,0	1,0	17,5
	5,0	1,0	31,0	10,0	0,5	20,1
	10,0	0,5	42,6	15,0	1/3	30,9
9,0	1,0	5,0	12,0	1,0	5,0	13,9
	3,0	5/3	12,8	5,0	1,0	15,8
	5,0	1,0	13,6	10,0	0,5	16,4
	10,0	0,5	21,5	15,0	1/3	29,0

Tableau 30 - Rendement de la séparation en fonction du débit à divers pH.

L'allure des courbes est représentée sur la figure 18.

Il semble donc bien que pour des pH ≥ 3 le rendement de la séparation augmente au fur et à mesure que le débit

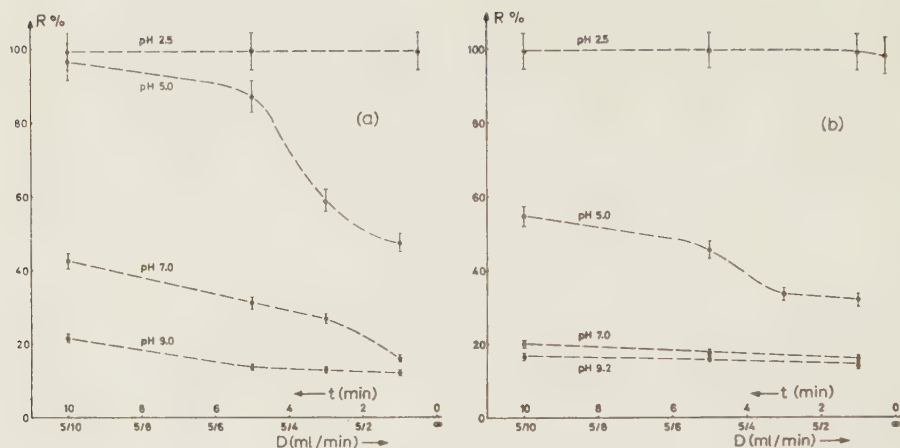


Figure 18 - Rendement de la séparation en fonction du débit à divers pH de la solution. (a) $[Hg]_t : 10^{-5} M$, (b) $[Hg]_t : 5 \cdot 10^{-7} M$.

diminue. Toutefois, pour obtenir, pour nos conditions de travail, un rendement appréciable, le débit devrait être très faible. Afin de pallier à cet inconvénient, nous avons fait des essais d'extraction.

a) Méthode statique: En agitant mécaniquement 5 ml d'une solution de mercure $[Hg]_t : 10^{-4} M$ de pH 7,2 avec environ 100 mg de cuivre (équivalent à $h : 5 \text{ mm}$) dans un tube à centrifuger de 20 ml en polystyrène. Le rendement de l'extraction est déjà supérieur à 90 % après 10 min d'agitation, tableau 31. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 19 (a).

t (min)	2	5	10	20
R ($\pm 5 \%$)	26,1	79,0	92,8	97,3

Tableau 31 - Rendement de la séparation par agitation mécanique, $V_t : 5 \text{ ml}$, $[Hg]_t : 10^{-4} M$, pH: 7,2.

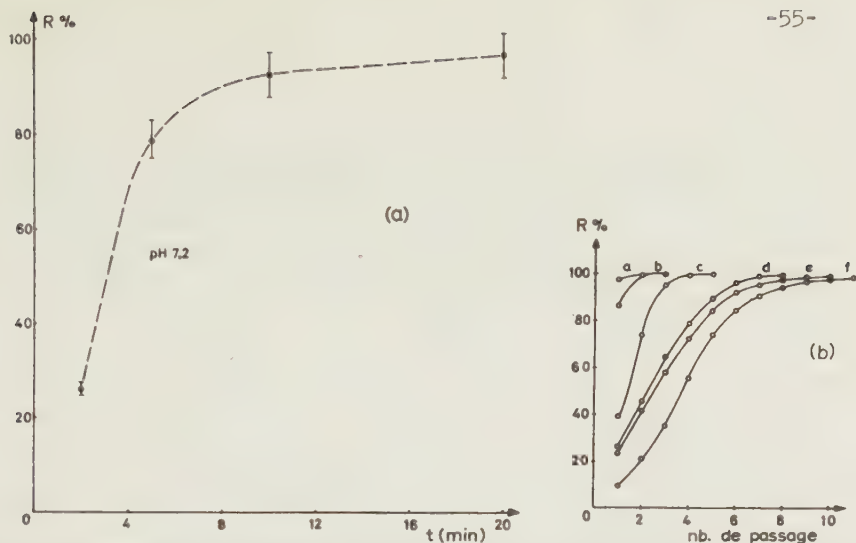


Fig.19 - (a) Rendement de la séparation par agitation mécanique de la solution de mercure en présence de cuivre. (b) Séparation par passages successifs (ittération) de la solution de mercure sur microcolonne de cuivre; pH: (a) 5,5; (b) 6,0; (c) 6,6; (d) 7,1; (e) 7,5; (f) 8,8. Débit de chaque fois $1,0 \text{ ml min}^{-1}$.

b) Méthode par passages successifs: On fait passer la solution plusieurs fois sur la même microcolonne de cuivre (méthode dynamique) et ceci pour des pH variant entre 4 et 9. Les résultats sont donnés dans le tableau 32 en fonction du nombre de passage. L'allure des courbes est illustrée sur la figure 19(b).

pH	Rendement %										
	Nombre de passage										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4,5	97,2	99,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---
5,1	97,0	99,6	---	---	---	---	---	---	---	---	---
5,5	98,0	99,4	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6,0	86,3	99,2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6,6	39,4	73,9	95,3	99,6	---	---	---	---	---	---	---
7,1	26,2	45,5	64,3	78,7	89,2	96,3	99,0	99,2	---	---	---
7,5	23,5	41,6	58,1	72,4	84,0	92,2	95,2	97,2	98,1	---	---
8,8	9,6	20,9	35,2	55,5	74,0	84,3	90,7	94,0	96,3	97,6	98,1

Tableau 32 - Rendement de la séparation par passages successifs (ittération) de la solution de mercure sur microcolonne de cuivre, V_t : 5 ml, D : 1 ml/min, $|\text{Hg}|_t$: 10^{-4} M .

Ces deux techniques permettraient donc une séparation un peu plus rapide du mercure à des pH > 3 mais au moyen de manipulations moins aisées. Remarquons que la méthode statique (a) se prête mal à une récupération de la poudre de cuivre utilisable directement pour la détermination du mercure par absorption atomique sans flamme.

II-3.2.4. Etude du rendement en fonction de la concentration du mercure

Le tableau 33 rend compte des rendements de la séparation pour différentes concentrations en mercure .

pH : 2,3 , V_t : 5 ml , D : 1,0 ml/min

Concentration : 10^{-4} M (Hg total 100 μ g) à 10^{-9} M (Hg total 0,001 μ g).

Hg _t (M)	1.10^{-4}	5.10^{-5}	3.10^{-5}	1.10^{-5}	5.10^{-6}	3.10^{-6}	1.10^{-6}
R (± 5 %)	99,3	99,4	99,4	99,2	99,1	99,1	99,3
	6.10^{-7}	5.10^{-7}	6.10^{-8}	2.10^{-8}	5.10^{-9}	2.10^{-9}	1.10^{-9}
	99,8	99,4	99,8	99,0	99,2	99,3	99,1

Tableau 33- Rendement de séparation en fonction de différentes concentrations de mercure

La séparation, pour un seul passage de la solution, est donc quantitative pour des concentrations $\geq 10^{-9}$ M. L'allure de la courbe est représentée sur la figure 20 courbe (a).

Remarque : 1) La faible activité spécifique (Curie/g) de ^{203}Hg ne nous a pas permis d'étudier la séparation pour des concentrations $< 10^{-9}$ M.

2) Les erreurs mentionnées, de l'ordre de ± 5 % , sont dues essentiellement au bas taux de comptage de ^{203}Hg .

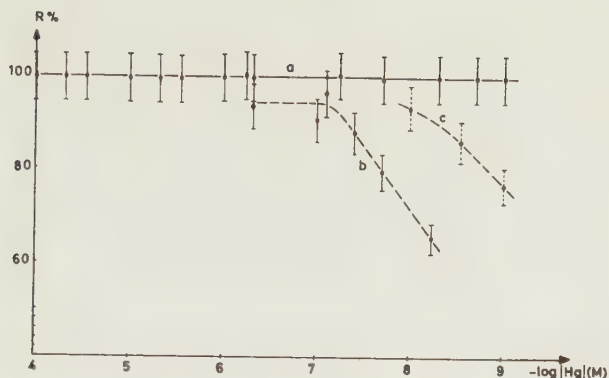


Figure 20 - Rendement de la séparation en fonction de différentes concentrations de mercure.
 Courbe (a) : au moyen du schéma (a) (fig.16)
 V_t : 5,0 ml , D : 1,0 ml/min.
 Courbe(b) : au moyen du schéma (b) (fig.16)
 V_t : 500 ml , D : 20,0 ml/min.
 Courbe (c) : comme courbe (b) sauf D:5,0ml/min.

II-3.3. ETUDE DE LA SEPARATION DU MERCURE DE SOLUTIONS DE GRAND VOLUME

La préconcentration et la séparation du mercure de solutions de grand volume (50-1000 ml) se fait au moyen de l'appareillage illustré sur la figure 16 - b . Ce système nous permet donc de préconcentrer le mercure contenu dans des eaux naturelles à très faible teneur en mercure.

II-3.3.1. Rendement de la séparation en fonction de la concentration du mercure

Nous avons vérifié l'efficacité de la séparation en fonction de la concentration du mercure pour des solutions de grand volume :

V_t : 500 ml , pH : 2,0 , $\varnothing_{\text{colonne}}$: 6 mm à la place de 3 mm (ceci afin de travailler avec un débit suffisamment élevé), $h_{\text{cuivre}} \approx 4$ mm (masse de cuivre ≈ 200 mg)

a) D = 20 ml/min : Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 34 pour $|\text{Hg}|_t$: 5.10^{-7} M (Hg total: 50 μg) à 6.10^{-9} M (Hg total: 0,6 μg). L'allure de la courbe est représentée sur la figure 20 -courbe (b).

$ \text{Hg} _t$ (M)	5.10^{-7}	1.10^{-7}	8.10^{-8}	4.10^{-8}	2.10^{-8}	6.10^{-9}
R (± 5 %)	93,3	90,4	96,1	87,7	79,5	66,6

Tableau 34 - Rendement de séparation en fonction de différentes concentrations de mercure, D: 20 ml/min.

b) D = 5 ml/min : Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous pour $|\text{Hg}|_t$: 10^{-8} M (Hg total: 1,0 μg) à 10^{-9} M (Hg total: 0,1 μg). L'allure de la courbe est représentée sur la figure 20 courbe (c)

$ \text{Hg} _t$ (M)	1.10^{-8}	3.10^{-9}	1.10^{-9}
R (± 5 %)	93,0	85,9	76,6

Tableau 35 - Rendement de séparation en fonction de différentes concentrations de mercure, D: 5 ml/min.

Nous constatons que le débit est un des facteurs important pour effectuer une séparation quantitative. En effet pour $D = 1,5$ ml/min et $|\text{Hg}|_t$: 10^{-9} M, V_t : 500 ml, pH: 2,0 , $\varnothing$: 3 mm (h_{Cu} : 5 mm , masse de Cu ≈ 100 mg), le rendement de la séparation atteint 90 % environ. Mais il semble que la séparation est fortement affectée par le phénomène d'adsorption du mercure sur les parois des récipients utilisés. Ceci, pour des concentrations de Hg $< 10^{-9}$ M.

II-3.3.2. Phénomène d'adsorption et rendement de séparation

Dans ce chapitre, nous étudions l'adsorption de mercure (II) sur les parois des récipients utilisés pour les pré-concentrations. Nous avons tout d'abord étudié ce phénomène dans deux milieux différents (milieu HCl et HNO_3) afin de comparer les rendements des séparations. Les R % sont donnés dans le tableau 36 pour les conditions suivantes:

$V_t = 500 \text{ ml}$, $D = 5 \text{ ml/min}$, pH = variable

Concentration : 10^{-11} M (Hg total 1 ng) et 10^{-10} M (Hg total 10 ng),

$\varnothing_{\text{colonne}} = 3 \text{ mm}$, $h_{\text{Cu}} = 5 \text{ mm}$ (100 mg).

$|\text{Na}_2\text{SO}_4| = 0,01 \text{ M}$, p.a.Merck. Nous avons utilisé ce sel pour empêcher l'éventuelle adsorption du mercure(II) sur les parois des récipients.

pH	Rendement %			
	$ \text{Hg} _t: 10^{-11} \text{ M}$		$ \text{Hg} _t: 10^{-10} \text{ M}$	
	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl
1,0	71,0	91,1	87,9	94,6
2,0	76,4	70,8	84,5	79,0
4,0	68,6	64,5	79,3	83,2

Tableau 36 - Rendement de séparation du mercure (II) en milieu HNO_3 et HCl. $V_t: 500 \text{ ml}$, $D: 5 \text{ ml/min}$, $h_{\text{Cu}}: 5 \text{ mm}$. (moyenne de 5 essais)

Nous constatons que:

- En milieu HNO_3 , la séparation n'est pas quantitative. Néanmoins , la présence en solution d'un sel tel que Na_2SO_4 a légèrement diminué l'adsorption, si on compare ces résultats avec ceux de $|\text{Hg}|_t = 10^{-9} \text{ M}$ du tableau 35.

Le R % au pH 1,0 est légèrement plus faible qu'au pH 2,0 pour $[\text{Hg}]_t = 10^{-11}$ M. Ceci est probablement dû à l'oxydation immédiate du mercure séparé sur le cuivre par HNO_3 0,1 M.

- En milieu HCl, la séparation est semblable à celle obtenue en milieu HNO_3 pour pH 2,0 et 4,0. Par contre à pH 1,0 le rendement de la séparation est supérieur à 90 % pour les deux concentrations. Ceci est probablement dû au fait que le mercure est complexé par Cl^- et ne pourrait donc plus s'adsorber sur le verre. Comme les chlorocomplexes du mercure sont peu stables ($\beta_1 = 10^{6,7}$, $\beta_2 = 10^{13,2}$, $\beta_3 = 10^{14,2}$, $\beta_4 = 10^{15,1}$)(5) ils sont alors détruits lors du passage sur cuivre en faveur d'une réduction quantitative du mercure.

D'autre part, nous avons vérifié la séparation à pH 4,0 pour $[\text{Hg}]_t = 10^{-11}$ M et $D = 1,5$ ml/min. Les résultats obtenus étaient tout à fait identiques à ceux obtenus avec $D = 5$ ml/min (soit 68,3 % en milieu HNO_3 et 62,0 % en milieu HCl).

Enfin, nous avons pu confirmer le phénomène d'adsorption et l'effet positif des ions chlorures sur ce phénomène à pH 1,0, en récupérant le mercure adsorbé au moyen de HCl 1 N. Pour cela, il suffit d'agiter le ballon, sur les parois duquel le mercure est adsorbé, avec une solution de 50-100 ml de HCl 1 N pendant 4-5 min. Ensuite on fait passer la solution à travers la microcolonne de cuivre avec $D = 5$ ml/min afin de vérifier si le pourcentage de mercure adsorbé correspond bien à la différence: $100 - R$ %.

II-3.3.2.1. Séparation en présence d'EDTA

Nous avons également étudié cette adsorption en présence d'un complexant fort du mercure, en l'occurrence EDTA (Y^{4-}), constante de stabilité du complexe HgY^{2-} $K = 10^{21,8}$ (5). Le tableau 37 rend compte de la séparation pour $[\text{Hg}]_t = 10^{-11}$ M, $V_t = 500$ ml, $D = 5$ ml/min, $h_{\text{Cu}} = 5$ mm (~ 100 mg) et donne chaque fois les coefficients de complexation correspondant, $\alpha_{\text{Hg}(Y)}$ d'une part et $\alpha_{Y(H)}$ d'autre part.

pH	$ \text{EDTA} _t \text{ (M)}$	$\alpha_{\text{Hg(Y)}}$	$\alpha_{\text{Y(H)}}$	R %	Hg adsorbé %
4,0	10^{-2}	$10^{11,2}$	$10^{8,6}$	93,2	~ 2
7,0	10^{-2}	$10^{16,4}$	$10^{3,4}$	57,6	~ 2
7,0	10^{-4}	$10^{14,4}$	$10^{3,4}$	45,8	~ 10

Tableau 37- Rendement de séparation du mercure (II) en présence de complexant EDTA pour $|\text{Hg}|_t: 10^{-11} \text{ M}$.
 V_t : 500 ml, D : 5 ml/min, h_{Cu} : 5 mm.

Nous constatons qu'à pH 4,0 l'adsorption est nulle et que la séparation n'est pas affectée par la formation du complexe HgY^{2-} , ce qui permet donc une séparation quantitative de Hg. D'autre part, on peut penser que le potentiel redox de Hg reste encore supérieur à celui de Cu. A pH 7,0 pour $|\text{Y}^{4-}|_t = 10^{-2} \text{ M}$, l'adsorption n'a pas lieu mais, bien que le potentiel redox de Hg reste toujours supérieur à celui de Cu, le rendement de la séparation est relativement faible comme dans le cas du complexant OH^- , puisque la cinétique de la décomposition du complexe dépend fortement du pH (voir figure 17). Pour $|\text{Y}^{4-}|_t = 10^{-4} \text{ M}$, nous constatons déjà une légère adsorption qui diminue encore d'avantage le R %.

II-3.3.3. Conclusion

Pour des faibles concentrations en mercure, lorsque le volume de la solution devient relativement grand, la séparation dépend du débit de la solution et des phénomènes d'adsorption du mercure sur les parois des récipients. L'influence de ce dernier facteur peut être évitée, dans une certaine mesure, en travaillant en milieu complexant (par exemple Cl^- , EDTA). Toutefois l'adjonction d'un complexant à la solution doit être contrôlée à fin de ne pas faire passer le potentiel redox du mercure en dessous de celui du cuivre.

II-4. ETUDE DE L'INFLUENCE DE TRACES D'OR(III) SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION EN VUE DE LA CONSERVATION DE SOLUTIONS DILUEES DE MERCURE(II) DANS DES RECIPIENTS EN VERRE

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le mercure(II) à l'état de traces s'adsorbait facilement sur les parois des récipients et ceci dans un temps relativement court. Ce phénomène devient non négligeable pour $|\text{Hg}|_t < 10^{-9}$ M environ. Certains auteurs ont étudié l'évolution de cette adsorption dans divers milieux. KMnO_4 est très souvent utilisé afin d'oxyder les particules susceptibles de réduire le mercure(II) (25, 26, 35, 40, 65, 66). D'autres auteurs proposent le mélange acide-permanganate (25, 67, 68) ou acide-bichromate (68) ou bien l'acidification directe de la solution (39, 69-71). L'adsorption a été étudiée aussi sur divers matériaux (70-73). Si une adsorption peut avoir lieu, une contamination de la solution stockée dans des flacons en polyéthylène est aussi possible (74).

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de Hg(II) en présence et en absence d'or(III) en fonction du temps de stockage à divers pH (75, 75 bis, 76).

II-4.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans une série d'essais préliminaires, nous avons effectué l'adsorption de Hg(II) en présence de Au(III) et celle de Au(III) en présence de Hg(II) sur microbilles de verre au plomb (ϕ : 0,1 mm) utilisées précédemment comme agent d'extraction (v. chap. 1-3.). Les séparations ont été effectuées dans des tubes en polystyrène sur 2 g de verre selon le mode opératoire décrit à la page 9 pour $|\text{Hg}|_t$: $9,2 \cdot 10^{-7}$ M, $|\text{Au}|_t$: $3,3 \cdot 10^{-8}$ M, en milieu tampon phosphate $|\text{PO}_4|_t$: 0,1 M. Malgré la grande surface réactionnelle des microbilles, nous avons constaté une influence réelle de Au(III) sur l'adsorption de Hg(II) et

celle-ci est encore plus marquée aux pH voisins de la neutralité. Nous avons également constaté que l'adsorption de Au(III) est sélective à ces pH.

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption de Hg(II) dans des ballons en verre (Jena borosilicate), nous avons utilisé deux techniques différentes pour contrôler la variation de la concentration de Hg(II) au sein de la solution : contrôle par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme et en marquant celui-ci par ^{203}Hg . D'autre part, nous avons pu confirmer, dans une certaine mesure, l'adsorption sélective de Au(III) sur les parois des ballons en présence de Hg(II) au moyen du contrôle de la variation de concentration de Au(III) par ^{195}Au .

II-4.1.1. Contrôle de la variation de concentration du mercure par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (SAASF)

Pour cette étude, nous avons travaillé à deux pH différents: 2,2 et 6,3. A chacun de ces pH, nous avons préparé deux séries de solutions de mercure comprenant chacune 5 ballons de 100 ml. La première série ne contenait que le mercure tandis que la deuxième contenait en plus Au(III) ($[\text{Au}]_t$: $6,6 \cdot 10^{-8}$ M sous forme de AuCl_4^-). Les ballons sont préalablement lavés avec HNO_3 (1+1) et rincés à l'eau bidistillée. Afin d'éviter les erreurs de dilution, les ballons sont remplis avec une même solution de mercure $[\text{Hg}]_t$: $2 \cdot 10^{-8}$ M (4,0 ng de Hg/ml, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ p.a. Merck) après ajustement du pH au moyen de HNO_3 (p.a. Merck). Les mesures ont été effectuées sur 5 ml de solution (Hg absolu 20 ng) d'après la technique de séparation du mercure(II) sur cuivre métallique et son dosage par SAASF (77) Chaque solution a été agitée juste avant de pipeter les volumes nécessaires et utilisée pour un temps donné. Les résultats obtenus en fonction du temps de stockage sont représentés sur la figure 21.

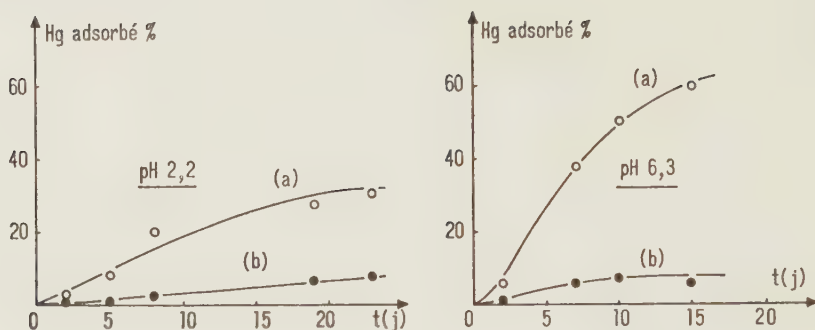


Figure 21 - Adsorption de Hg(II) sur les parois des ballons en fonction du temps de stockage, $|\text{Hg}|_t : 2 \cdot 10^{-8}$ M.

(a) en absence de Au(III)

(b) en présence de Au(III) ($|\text{Au}|_t : 6,6 \cdot 10^{-8}$ M).

Nous constatons qu'en présence de Au(III), l'adsorption de Hg(II) est presque négligeable pour les deux pH étudiés, courbes (b) (moins de 10 % au bout de 20 jours). Par contre en absence de Au(III), courbes (a), l'adsorption du mercure est importante, notamment à pH 6,3.

II-4.1.2. Contrôle de la variation de concentration du mercure au moyen du traceur radioactif

Nous avons effectué une étude semblable à la précédente au moyen du traceur radioactif ^{203}Hg ($t_{1/2} = 47$ jours, fourni par C.E.A. France) à trois pH différents : 2,0, 5,5 et 9,0. Pour chaque pH, nous avons préparé deux solutions de mercure marquée, $|\text{Hg}|_t : 9 \cdot 10^{-7}$ M, dont l'une ne contient pas de Au(III), dans des ballons jaugés de 100 ml. L'activité des solutions a été mesurée sur 1 ml dans des tubes en polystyrène de 3 ml. En tout temps, chaque ballon contenait 100 ml de solution puis-que nous y replaçons le prélèvement après comptage. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 22.

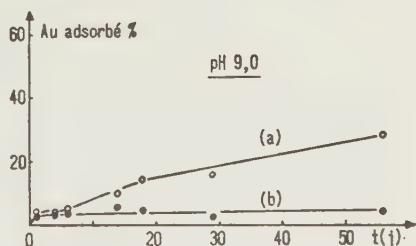
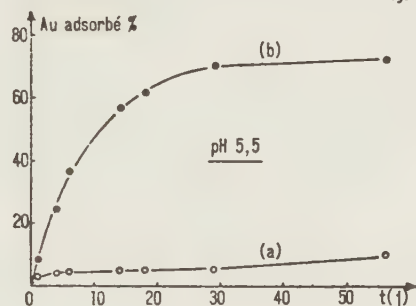
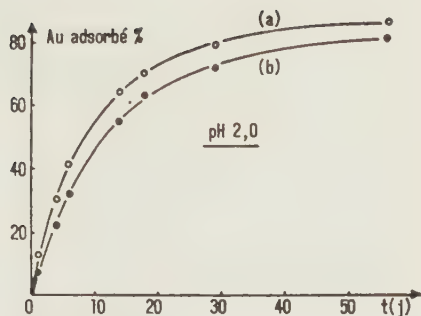
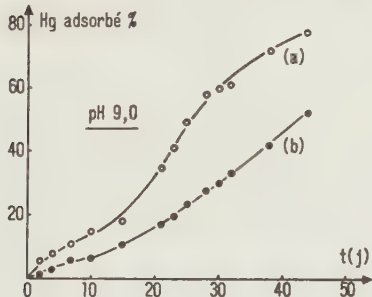
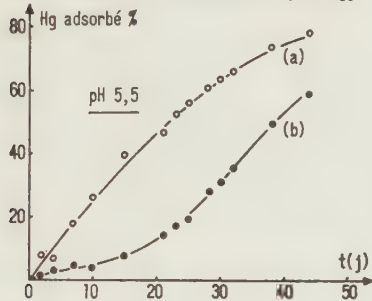
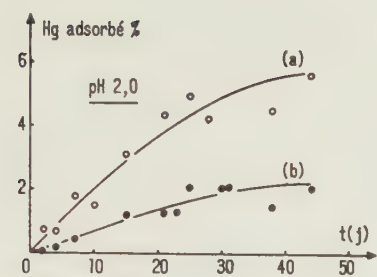


Figure 22 - Adsorption du mercure(II) sur les parois des ballons en fonction du temps de stockage (contrôle par traceur radioactif), $|\text{Hg}|_t : 9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. (a) En absence de Au(III), (b) En présence de Au(III) ($|\text{Au}|_t : 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$).

Figure 23 - Adsorption de Au(III) sur les parois des ballons en fonction du temps de stockage (contrôle par traceur radioactif), $|\text{Au}|_t : 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. (a) En absence de Hg(II), (b) en présence de Hg(II) ($|\text{Hg}|_t : 9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).

Nous constatons qu'à pH 2,0 , l'adsorption du mercure est négligeable en présence et absence de Au(III) étant donné que la concentration du mercure est relativement élevée (9.10^{-7} M). Mais on remarque tout de même qu'en présence de Au(III), l'adsorption est plus faible, courbe (b). Par contre à pH 5,5 et 9,0 , les courbes montrent un net abaissement de l'adsorption du mercure.

Celle-ci est 10-15 % après une vingtaine de jours environ, courbes (b). En absence de Au(III), elle est de 50 % environ à pH 5,5 et de 30 % environ au pH 9,0 pour des temps identiques (20 jours), courbes (a). A partir de $t \approx 20$ jours, nous remarquons une augmentation rapide de l'adsorption en présence de Au(III). On peut supposer qu'une fois tout l'or adsorbé (sélectivement), l'adsorption de Hg(II) commence.

II-4.1.3. Contrôle de la variation de concentration de l'or(III) au moyen du traceur radioactif

Nous avons vérifié l'adsorption sélective de Au(III) en présence de Hg(II) par contrôle de la variation de concentration de l'or au moyen du traceur ^{195}Au ($t_{1/2}$: 187 jours, fourni par Amersham GB) dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 23.

On constate tout d'abord qu'en milieu acide, pH 2,0 , l'or(III) est facilement adsorbé. Par contre à pH 5,5 il est sélectivement adsorbé en présence de Hg(II), courbe (b). Cette adsorption est très rapide jusqu'au vingtième jour environ (~ 65 %) pour atteindre ensuite un palier. Ceci est tout à fait normal lorsqu'on se réfère à l'adsorption de Hg(II) en présence de Au(III) à pH 5,5 (figure 22, courbe (b)).

A pH 9,0 , on constate un comportement tout à fait différent. L'or est alors moins adsorbé en présence de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ qu'en son absence. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, à pH 9,0 , on est en présence de complexes différents de ceux formés à pH 5,5 d'où un comportement différent.

II-5. ETUDE DU DOSAGE DU MERCURE (II) PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME *

Dans ce chapitre, nous avons étudié une technique de dosage par SAASF permettant d'utiliser directement les microcolonnes de cuivre sur lesquelles est amalgamé le mercure. Nous avons comparé deux modes de dosage, l'un basé sur un système statique, l'autre dynamique.

II-5.1. APPAREILLAGE

- Spectromètre d'absorption atomique PYE UNICAM SP 1900 équipé d'une lampe de mercure à cathode creuse
- Enregistreur de courbe PHILIPS PM 8100
- Source de tension 0-5 A

II-5.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Double faisceau
- Intensité du courant de la lampe de mercure: 4 mA
- Longueur d'onde : 253,7 nm
- Echelle d'expansion : 1 fois
- Temps d'intégration : 4 sec. pour le système statique
1 sec. pour le système dynamique
- Fente : 0,1 mm
- Vitesse d'enregistrement : 10 mm/min
- Echelle d'enregistrement : 5 mV

II-5.3. SYSTEME STATIQUE

II-5.3.1. Technique de dosage

Après passage de la solution à analyser sur microcolonne de cuivre, celle-ci est lavée 3-4 fois par 2-3 ml de méthanol

*) Pour la théorie concernant la spectrométrie d'absorption atomique, se référer à (78) et (78 bis).

(p.a.Merck) afin d'éliminer les traces d'eau qui peuvent provoquer une interférence par absorption à la longueur d'onde 253,7 nm.

Le système de cuve est semblable à celui proposé par BRANDENBERGER (49,50) figure 24. La colonne est coupée de chaque côté à la hauteur de la laine de quartz et est introduite dans la spirale de chauffage (c), l'ensemble est rincé au méthanol. Après la mise en place du couvercle, l'excès de méthanol est entraîné sous vide (10 mm de mercure environ) par ouverture du robinet (b). On chauffe la spirale à $65 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant environ 5 min ($I = 1\text{ A}$, $E = 0,8\text{ volt}$) jusqu'à pression constante dans la cellule de mesure afin d'éliminer les dernières traces de méthanol. Ceci est vérifié au moyen d'un manomètre branché dans le circuit de vide. Le robinet (b) est alors fermé, en même temps que la température de la spirale est portée à $240 \pm 5^\circ\text{C}$ ($I = 2,5\text{ A}$, $E = 1,7\text{ v}$) on met en marche l'enregistreur. La mesure terminée, le robinet (b) est ouvert et on augmente l'intensité du courant à 4,5 A environ.

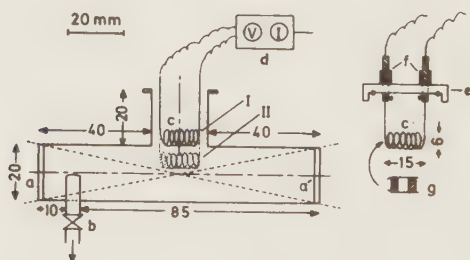


Figure 24 - Cellule de mesure et système d'évaporation de mercure (statique). (a, a') fenêtres de 2 mm en quartz soudées à la cellule, (b) robinet pour le vide, (c) spirale de chauffage (fil de "Kanthal", résistivité : $1,38\ \Omega/\text{m}$, $\varnothing = 1,0\text{ mm}$, résistance totale y compris les fils de connection : $0,6\ \Omega$ à 20°C), (d) source de tension 0-5 A, (e) couvercle en teflon, (f) fiches bananes, (g) microcolonne de cuivre coupée.

afin de purger la cellule.

II-5.3.2. Résultats

Les courbes obtenues en fonction du temps sont représentées sur la figure 25. Nous constatons qu'elles présentent toutes, un temps d'induction qui est dû au transfert de chaleur de la spirale au cuivre ainsi qu'une pente dépendant de la température de la spirale et de la concentration

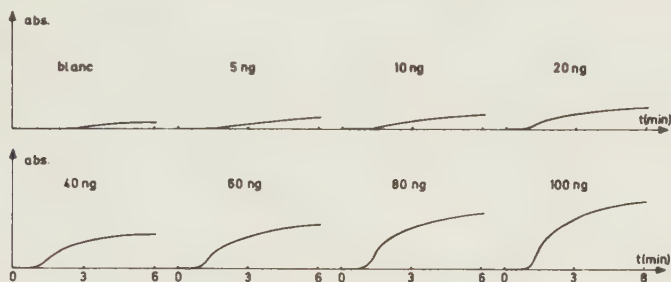


Figure 25 - Courbes dues à l'évaporation du mercure ($T_{\text{spirale}} : 240^{\circ} \text{C}$ et position I de la spirale).

du mercure déposé. Nous constatons aussi que pour des concentrations importantes, on n'obtient pas un palier stable. Ceci peut s'expliquer par le fait que le mercure, qui est libéré de la poudre de cuivre, peut se condenser sur les parois de la cellule et se réévaporer ensuite en raison de l'échauffement progressif de la cellule par la spirale de chauffage (figure 24 - c). Pour éviter ce phénomène, il serait en principe possible de maintenir chaude toute la cellule, mais ceci rend mal aisées les manipulations de mesure.

Dans le tableau 38, nous trouvons les résultats de 6 dosages à partir de la mesure des surfaces obtenues après un temps déterminé, que nous avons fixé à 6 min. La droite d'étalonnage est représentée sur la figure 26 (b).

Hg tot. (ng)	surface en cm^2						$\bar{x}$	s_x
Blanc	0,70	0,70	0,60	0,80	0,80	0,80	0,733	0,081
5,0	1,50	1,25	1,60	1,40	1,30	1,40	1,408	0,128
10,0	2,00	1,90	1,85	1,80	2,03	1,83	1,901	0,094
20,0	2,70	2,40	2,65	2,60	3,05	2,50	2,650	0,223
40,0	4,00	4,70	5,10	5,10	4,75	4,50	4,691	0,412
60,0	6,60	6,65	6,80	6,30	6,60	6,50	6,575	0,166
80,0	8,85	8,40	8,50	8,70	8,80	8,80	8,675	0,183
100,0	10,30	10,55	10,60	10,73	10,63	10,67	10,580	0,150

Tableau 38 - Valeurs des surfaces en fonction de la concentration de mercure ($V_t = 5,0$ ml, $T_{\text{spirale}} = 240 \pm 5^\circ\text{C}$ et position I de la spirale).

II-5.3.3. Influence de la température sur la sensibilité du dosage

En augmentant la température de la spirale de chauffage la limite du dosage peut être abaissée. Mais la valeur du blanc augmente en conséquence comme les valeurs du tableau 39 le montrent (pour $T = 295 \pm 5^\circ\text{C}$, $I = 3,0$ A, $E = 2,0$ v). La droite est représentée sur la figure 26 (a).

Hg total (ng)	surface en cm^2				$\bar{x}$	s_x
Blanc	1,8	2,0	2,2	1,9	1,975	0,170
5,0	2,8	2,5	2,6	2,6	2,625	0,125
10,0	3,3	3,3	3,5	3,2	3,325	0,125
20,0	5,2	5,1	5,5	4,6	5,100	0,374
30,0	6,5	6,4	6,3	6,8	6,500	0,216
40,0	8,3	8,5	8,5	8,3	8,400	0,115
50,0	9,8	10,3	9,6	9,7	9,850	0,311
80,0	15,0	14,3	14,8	14,6	14,675	0,298

Tableau 39 - Valeurs des surfaces en fonction de la concentration de mercure ($V_t: 5$ ml, position I de la spirale et $T_{\text{spirale}}: 295^\circ\text{C}$).

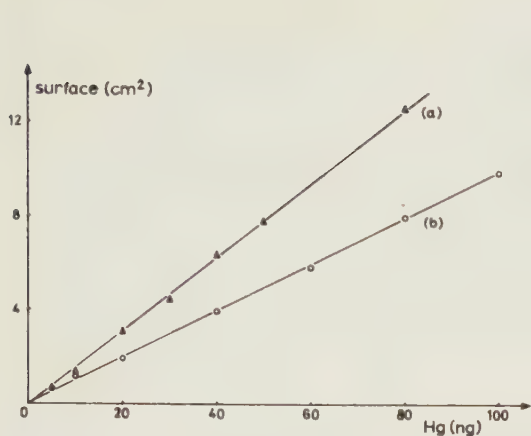


Figure 26 - Droites d'étalonnage en intégrant les surfaces obtenues (position I de la spirale). (a) $T = 295^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 240^{\circ}\text{C}$

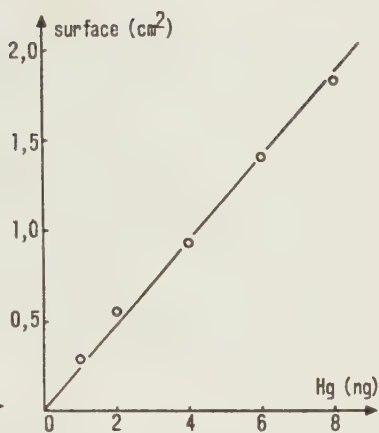


Figure 27 - Droite d'étalonnage en intégrant les surfaces obtenues (position II de la spirale), $T = 240^{\circ}\text{C}$.

II-5.3.4. Influence de la position de la spirale de chauffage sur la sensibilité du dosage

Lorsque la spirale de chauffage est placée le plus bas possible (position II, fig. 24 -c), la limite de dosage peut être abaissée à 1 ng pour $T = 240^{\circ}\text{C}$. Pour $T = 295^{\circ}\text{C}$, cette sensibilité n'est pas atteinte, car le blanc augmente considérablement. Les valeurs des surfaces de 4 dosages sont données dans le tableau 40. La droite est tracée sur la figure 27.

Hg total (ng)	surface en cm^2				$\bar{x}$	s_x
Blanc	0,83	0,83	0,93	0,85	0,860	0,047
1,0	1,26	1,05	1,15	1,12	1,145	0,087
2,0	1,50	1,36	1,40	1,40	1,415	0,060
4,0	1,80	1,73	1,76	1,86	1,788	0,056
6,0	2,24	2,26	2,20	2,36	2,265	0,068
8,0	2,68	2,63	2,70	2,76	2,693	0,054

Tableau 40 - Valeurs des surfaces en fonction de la concentration de mercure (V_t : 5 ml, position II de la spirale, $T_{\text{spirale}} = 240 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $I = 2,5$ A et $E = 1,7$ volts).

II-5.4. SYSTEME DYNAMIQUE

II-5.4.1. Technique de dosage

Avant de procéder à la mesure, on lave la microcolonne de cuivre avec du méthanol comme décrit dans II-5.3.1. .

Par cette technique, la microcolonne de cuivre est directement chauffée en la plaçant dans une spirale située à l'extérieur de la cellule de mesure, figure 28 . La cellule de mesure est semblable à celle proposée par divers auteurs (13,17,23,56).

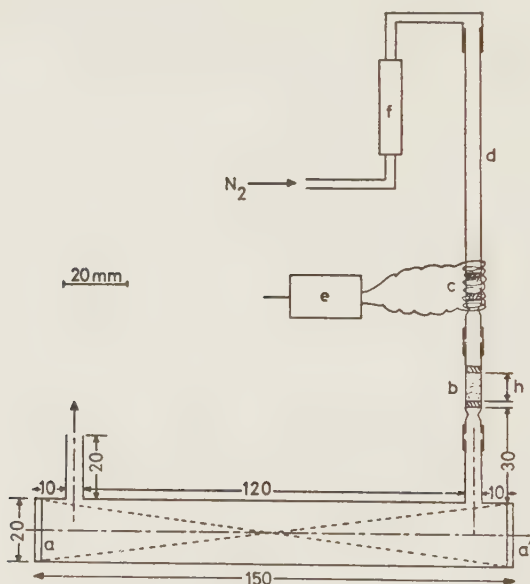


Figure 28 - Cellule de mesure et système d'évaporation de mercure. (a,a') fenêtres en quartz (épaisseur: 2 mm), (b) microcolonne de Al_2O_3 (p.a. Merck, Al_2O_3 standardisé pour analyse d'adsorption chromatographique d'après Brockmann), (c) spirale de chauffage (fil de "Kanthal", résistivité : $1,38 \Omega/\text{m}$, $\varnothing$: 1,0 mm, résistance totale y compris les fils de connection : 0,8 ohm à 20°C), (d) microcolonne de cuivre ($h_{\text{Cu}} \approx 5 \text{ mm} \approx 100 \text{ mg}$), (e) source de tension (0 - 5 A), (f) débitmètre.

Les traces de méthanol sont éliminées en appliquant une température d'environ 65°C ($I = 1 \text{ A}$, $E = 0,9 \text{ volt}$) pendant 1 min environ et un débit d'azote d'environ 200-300 ml/min. Puis la température de la spirale est portée à $370 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ($I = 3,5 \text{ A}$, $E = 3,0 \text{ v}$), le débit d'azote est fixé à 60 ml/min. Le pic donnant l'absorbance en fonction du temps est immédiatement enregistré. Une fois que le maximum d'absorbance est atteint, le débit de N_2 peut être augmenté afin de nettoyer la cellule plus rapidement.

II-5.4.2. Résultats

Les pics obtenus sont donnés sur la figure 29. Nous constatons que le maximum d'absorbance est obtenu après $1-1\frac{1}{2}$ minute.

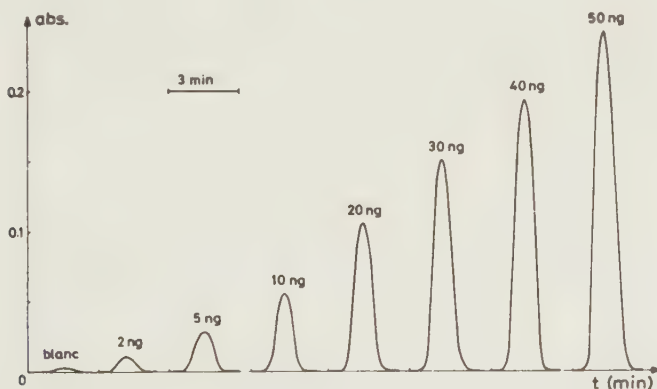


Figure 29 - Pics dus à l'évaporation du mercure.

$T = 370 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $D(\text{azote}) : 60 \pm 5 \text{ ml/min}$, temps d'intégration : 1 s, échelle d'enregistrement : 5 mV, vitesse d'enregistrement : 10 mm/min.

Dans le tableau 41, nous trouvons les valeurs de l'absorbance de 6 dosages en fonction de la concentration du mercure ainsi que la déviation standard. La droite d'étalonnage est tracée sur la figure 30.

Hg tot. (ng)	Absorbance ($\cdot 10^{-3}$)						$\bar{x} \cdot 10^{-3}$	$s_x \cdot 10^{-3}$
Blanc	3	2	4	3	3	4	3,16	0,75
1,0	7	8	7	8	8	7	7,50	0,54
2,0	13	12	12	14	11	12	12,33	1,03
4,0	23	22	24	22	23	23	22,83	0,75
5,0	28	27	28	30	29	26	28,00	1,40
6,0	33	32	35	33	34	34	33,50	1,05
8 0	43	41	42	42	44	41	42,16	1,17
10,0	49	54	57	49	59	56	54,00	4,19
20,0	104	93	96	108	111	108	103,33	7,25
30,0	147	156	153	143	163	158	153,33	7,34
40,0	201	193	206	198	200	203	200,16	4,44
50,0	248	241	243	253	248	248	246,83	4,26

Tableau 41 - Valeurs des absorbances en fonction de la concentration du mercure. V_t : 5 ml, D_{azote} : 60 ± 5 ml/min, T : $370 \pm 5^\circ\text{C}$ (I : 3,5 A, E : 3,0 v).

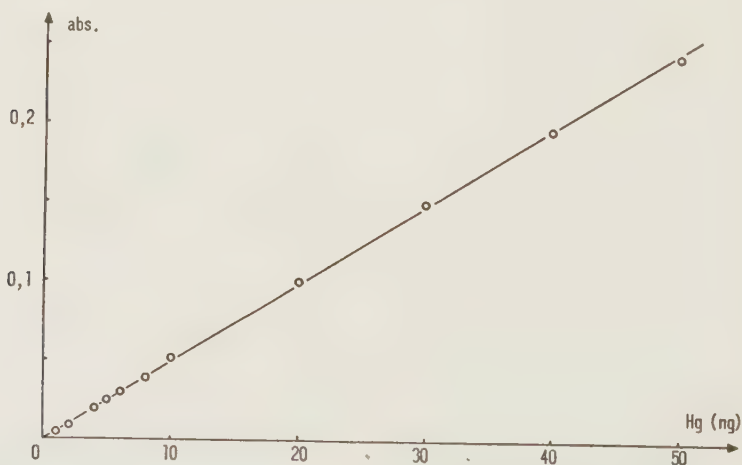


Figure 30 - Droite d'étalonnage (système dynamique).

$T = 370^\circ\text{C}$, D (azote) = 60 ml/min.

II-5.4.3. Remarques

- 1) Afin d'abaisser l'absorbance du blanc il faut, après sa préparation (voir page 47), nettoyer la microcolonne de cuivre en la chauffant à 3,5 - 4,0 A sous courant d'azote pendant 5 min environ.
- 2) Des essais ont montré que, selon les échantillons à analyser, l'adjonction au dispositif de dosage d'une microcolonne d'alumine (p.a. Merck, Al_2O_3 standardisé pour analyse d'adsorption chromatographique d'après Brockmann) était indispensable (v.fig.28 -b). En effet, pour le cas de certaines eaux naturelles et industrielles, la présence de composés volatils non identifiés (organiques ou minéraux) s'adsorbant sur le cuivre lors de la séparation peut gêner le dosage. Ainsi pendant les opérations d'évaporation du mercure ce(s) composé(s) absorbe(ent) également à 253,7 nm pouvant ainsi interférer. Al_2O_3 dans le circuit du système d'évaporation a pour effet de retenir ce(s) composé(s) sans pour autant diminuer la sensibilité du dosage du mercure. (Pour une concentration de mercure constante, l'absorbance observée était la même sans et avec une hauteur d'alumine 5 à 30 mm et ceci bien entendu dans l'eau distillée.)

3) Influence du débit d'azote sur la sensibilité du dosage:

Pour une temp. 225 °C (I = 2,5 A , E = 2,2 v) et concentration de mercure constante (10 ng/5 ml), la variation de l'absorbance en fonction du débit d'azote est donnée dans le tableau 42 .

D _{azote} (+ 5 ml/min)	Absorbance maximum
45	0,014
60	0,020
75	0,016
90	0,011

Tableau 42 - Influence du débit d'azote sur l'absorbance pour Hg total: 10 ng, T_{spirale}: 225 °C.

4) Influence de la température sur la sensibilité du dosage :

Ainsi en fixant le débit d'azote à 60 ml/min pour la même concentration de mercure, la variation de l'absorbance en fonction de la température est donnée dans le tableau 43 .

I (A)	E (v)	T ($\pm 5^{\circ}\text{C}$)	Absorbance maximum
2,5	2,2	225	0,020
3,0	2,6	300	0,040
3,5	3,0	365	0,054
4,0	3,5	430	0,032

Tableau 43 - Influence de la température sur l'absorbance pour Hg total: 10 ng, D_{azote} : 60 ml/min.

II-5.5. CONCLUSION

Nous avons montré qu'il est possible de séparer quantitativement sur microcolonne de cuivre 1,0 ng de mercure de solution, de faible ou de grand volume. La détermination du mercure amalgamé sur le cuivre peut se faire directement par SAASF. La limite de dosage est de 1,0 ng de mercure absolu (sans échelle d'expansion). La technique de dosage au moyen du système dynamique permet une détermination plus rapide, plus sensible et plus pratique que la technique statique. Les colonnes peuvent être réutilisées.

II-6 APPLICATIONS A LA DETERMINATION DU MERCURE DANS DIVERS MILIEUX.

Dans ce chapitre, nous avons étudié d'une part l'application de la préconcentration et du dosage du mercure au moyen de la technique précédemment décrite aux eaux naturelles, certaines eaux usées et d'autre part une technique de combustion et de minéralisation permettant la détermination de cet élément respectivement dans les milieux solides et dans les milieux biologiques liquides.

II-6.1. PROCEDURE DE SEPARATION

II-6.1.1. Milieux aqueux

II-6.1.1.1. Essai préliminaire

Dans cette étude préliminaire, nous avons marqué au moyen de ^{203}Hg des eaux naturelles de provenances diverses (alimentations, rivières, lac etc.). Après une centrifugation ou filtration sur millipore (porosité: $0,45\ \mu\text{m}$) et ajustement du pH à 1,5-2,0 au moyen de HNO_3 (p.a. Merck) et passage sur microcolonne de cuivre, selon mode opératoire décrit pour faible et grand volume, le rendement des séparations a toujours été supérieur à 98 % pour $|\text{Hg}|_t$ ajouté $\geq 10^{-8}$ M. Par contre pour une concentration relativement faible, 10^{-11} M (1,0 ng de Hg/500 ml), le rendement de séparation a été le même comme dans le cas d'eau pure (soit 75-80 %) en raison de l'adsorption du mercure sur les parois des récipients (le mercure adsorbé a été récupéré par un lavage des récipients avec HCl 1 N). Mais la séparation n'est pas perturbée par la présence des autres constituants de ces eaux. Le support (Cu) sur lequel le mercure est séparé peut être utilisé directement pour le dosage de cet élément par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (SAASF).

II-6.1.1.2. Mode opératoire

L'échantillon d'eau (prise effectuée dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés à HNO_3 1+1) est filtré sur millipore (en nitrate de cellulose, ϕ : 47 mm , porosité : 0,45 μm). Le filtrat est immédiatement acidifié à pH 1,5 - 2,0 au moyen de HNO_3 (p.a.Merck) et 1 ml de la solution de Au(III) 10^{-5} M est introduit dans 1 litre d'échantillon ($|\text{Au}|_t \approx 10^{-8}$ M) afin d'éviter l'adsorption du mercure sur les parois des récipi-
 ents utilisés. Une partie du filtrat (10 à 1000 ml) est directement passée sur microcolonne de cuivre pour séparer le mercure ionique au moyen de l'appareillage illustré sur la figure 16 (débit de passage de la solution : 4-5 ml/min environ). Il est possible, sur l'autre partie du filtrat, de décomposer le mercure dit lié (mercure organique) au moyen d'un oxydant, O_3 (déjà utilisé par d'autres auteurs (29)), ce qui permet alors une détermination du mercure total. L'ozone a été obtenu par le passage de O_2 sur une lampe à décharge à haut voltage, 15000 V . Des essais ont montré que pour un débit de O_2 fixé à 100 ml/min , le temps d'oxydation était relativement court, 10 min environ. Néanmoins pour des eaux relativement polluées, ce temps d'oxydation peut être prolongé jusqu'à concurrence de 30 min. Après l'oxydation l'excès de O_3 peut être éliminé par un repos de la solution ou par entraînement au moyen d'un barbotage de N_2 puis passage sur microcolonne de cuivre.

Nous avons cependant constaté que pour des échantillons contenant (ou produisant pendant l'oxydation) des organomercurels extrêmement volatils comme $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ par exemple, cette technique d'oxydation ne peut être utilisée. Les pertes en mercure deviennent importantes.

II-6.1.1.3. Détermination du blanc

Pour un échantillon donné, après le passage de la solution sur la microcolonne de cuivre, la même solution récupérée doit être repassée sur une autre microcolonne de cuivre et

ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une absorbance constante et faible ($\text{Abs.} \leq 0,005/500 \text{ ml}$). Cette valeur doit être soustraite de la valeur du dosage proprement dit. Pour déterminer le blanc correspondant à la détermination du mercure total, la solution récupérée doit être réozoneifiée avant chaque passage.

Remarque : Tous les récipients doivent être lavés, d'abord avec HCl (1+1) puis HNO_3 (1+1) et enfin rincés à l'eau bidistillée.

II-6.1.2. Matières biologiques liquides

Lorsqu'il s'agit de doser le mercure dans un échantillon biologique liquide (sang, lait par exemple) la minéralisation se fait sous pression par voie humide. A cet effet,

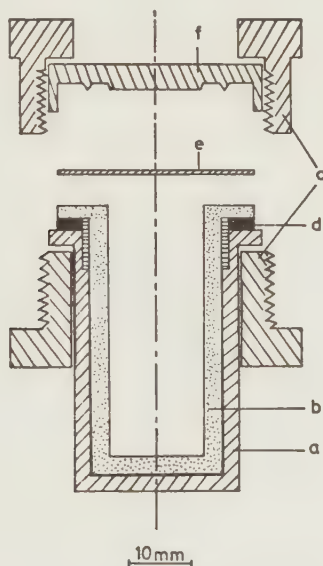


Fig. 31 -Récipient de minéralisation pour matières biologiques liquides . (a) Gain extérieur en inox., (b) Creuset en téflon (volume total : 5 ml), (c) Ecrous de serrage, (d) "O ring" en viton, (e) Disque de téflon (0,6 mm), (f) Couvercle en inox.

Nous avons utilisé un récipient en acier du type "UNI-SEAL decomposition vessels LTD" HAIFA-ISRAEL, déjà utilisé par divers auteurs (79-81), figure 31. Mais en y apportant quelques modifications permettant d'éviter la déformation du haut du creuset en téflon (b) ainsi que d'assurer une étanchéité absolue. Le disque de téflon (e) et le "O ring" (d) doivent être changés après chaque utilisation.

Environ 1 g de sang et 2 ml HNO_3 concentré (suprapur Merck) sont introduits dans le creuset (b). Après fermeture, le récipient est placé dans une étuve à 150°C pendant 2 h. Il est ensuite refroidi au moyen de neige carbonique ou d'azote liquide afin d'en diminuer la pression intérieure. Le contenu du creuset est alors transféré dans un becher, le pH est ajusté à 1,5-2,0 au moyen de NaOH solide (suprapur Merck) et la totalité de la solution est passée sur la microcolonne de cuivre au moyen du système illustré sur la figure 16- a .

II-6.1.3. Matières solides

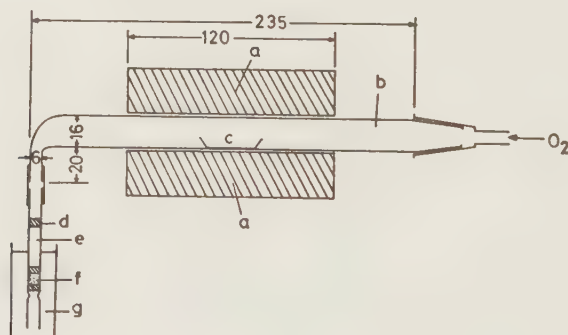


Figure 32 - Système de combustion et de séparation pour matières solides. (a) four tubulaire, (b) tube de combustion en quartz, (c) porte échantillon (nacelle) en quartz, (d) laine de quartz, (e) microcolonne de cuivre, (f) poudre de cuivre, (g) bain de glace.

Une nacelle en quartz contenant une prise de 10 à 100 mg de l'échantillon sec, est introduite dans le tube de combustion en quartz, figure 32. Sous courant de O_2 (débit : 40-45 ml/min), l'échantillon est brûlé à 900-950 °C au moyen d'un four tubulaire ou d'un bec bunsen. Le mercure et les produits de combustion sont entraînés par le gaz porteur et le mercure est amalgamé sur le cuivre. La microcolonne de cuivre est jointe au tube de combustion au moyen d'un tuyau en PVC, et elle plonge dans un bain refroidi à la glace pour assurer un refroidissement suffisant des vapeurs de mercure. Une couche de laine de quartz (fig. 32-d) est indispensable pour retenir d'éventuelles particules solides entraînées. Cette couche de laine doit être retirée avant le dosage par SAASF.

Un blanc doit être fait dans les mêmes conditions.

La régularité de la combustion et le débit d'oxygène sont deux facteurs importants pour la reproductibilité des résultats.

Remarque : Pour éviter la colmatation éventuelle pouvant survenir selon l'échantillon à analyser la poudre de cuivre ne doit pas être très compacte.

II-6.2. DOSAGE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME (SAASF)

Après la séparation, la microcolonne de cuivre est rincée 2-3 fois par 3-4 ml de méthanol (p.a.Merck). Le dosage par SAASF se fait au moyen du système dynamique décrit au paragraphe II-5.4. .

II-6.3. RESULTATS ET DISCUSSION

II-6.3.1. MILIEU AQUEUX

Nous avons appliqué la méthode avec succès à la détermination du mercure dans les eaux naturelles (lac, rivières, eau de consommation, eau de mer), eau distillée et eau déionisée ainsi que, dans certaines eaux industrielles de faible teneur en matières organiques (c'est-à-dire, absence de composés chlorés organiques ou minéraux essentiellement).

II-6.3.1.1. Eau distillée

Date de prélèvement : 5.5.1975
 Volume total pour chaque mesure : 500 ml
 Débit de passage de la solution : 5,0 ml/min
 pH : 2,0 (au moyen de HNO_3 conc.)

Nous avons effectué le dosage par la méthode des ajouts (au moins 4 déterminations pour chaque ajout). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 33. L'abscisse à l'origine nous donne 1,4 ng Hg/500 ml, soit 2,8 ng Hg/l (mercure ionique) avec une erreur de $\pm 1,1$ ng pour 68,3 % de probabilité (valeur calculée par régression linéaire effectuée à l'ordinateur). En procédant d'une façon analogue après l'oxydation par O_3 , nous avons trouvé $14,6 \pm 2,3$ ng/l de mercure total, soit 11,8 ng/l de mercure organique.

II-6.3.1.2. Eau déionisée

Date de prélèvement : 9 et 12 . 5 . 1975
 Hg ionique : $31,0 \pm 2,0$ ng/l
 Hg organique : non déterminé .

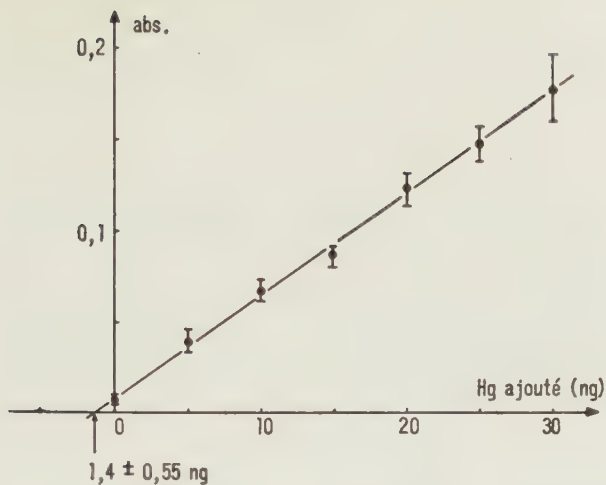


Figure 33 - Détermination du mercure(II) ionique dans l'eau distillée au moyen de la méthode des ajouts ($V_t = 500 \text{ ml}$ pour chaque mesure).

II-6.3.1.3. Eaux naturelles

Nous avons tout d'abord effectué une série d'essais sur un échantillon d'eau du Rhône afin de vérifier l'efficacité de la séparation. Le tableau 44 en rend compte.

Volume total (ml)	Hg ajouté (ng)	Absorbance	Hg trouvé (ng)* (Hg ajouté + Hg présent dans échantillon)
100	0,0	0,005 (blanc)	-
	1,0	0,011	1,2
	2,0	0,017	2,4
	4,0	0,026	4,2
	10,0	0,058	10,4
500	0,0	0,010	1,0
	3,0	0,024	3,8
	5,0	0,035	6,0
	100,0	0,101**	98,0

Tableau 44 - Vérification de la séparation du mercure dans une eau naturelle (eau du Rhône).

* après soustraction du blanc.

** sur 100 ml de solution.

Dans le tableau ci-dessous nous trouvons quelques résultats obtenus dans différents échantillons d'eaux naturelles.

Origine	Date de prélevement	Lieu de prélevement	Hg ionique (ng/l)	Hg total (ng/l)
Le Rhône	8.9.1975	Pont sous-terre, GE.	$3,1 \pm 0,8$	$11,3 \pm 1,2$
L'Arve	10.9.1975	Devant Sciences II, GE.	$1,8 \pm 1,0$	$2,8 \pm 0,8$
Lac Léman (surface)	1.12.1975	Genève	$2,5 \pm 1,2$	$9,8 \pm 1,5$
Lac Léman (a)	1.12.1975	Station de filtration du Prieuré, GE.	$4,3 \pm 1,0$	$11,6 \pm 1,6$
Lac Léman (b)	1.12.1975	Station de filtration du Prieuré, GE.	$5,3 \pm 1,2$	$15,4 \pm 2,5$
Eau de consommation	16.5.1975	Sciences II, GE.	$5,1 \pm 0,6$	non déterminé
Mer Adriatique	31.8.1975	Rovinj/YU.	$4,6 \pm 1,1$	(c)

Tableau 45 - Teneurs en mercure dans quelques échantillons d'eaux naturelles.

- (a) Eau pompée à 30 m de profondeur environ, avant filtration sur le sable.
- (b) La même eau après filtration sur le sable et chlorée pour en faire une eau de consommation.
- (c) Pour l'eau de mer, l'oxydation au moyen de O_3 n'est pas recommandée, car la formation de Cl_2 et d'autres produits chlorés gênent la séparation et provoquent de sérieuses interférences lors du dosage.

Remarque: Les valeurs données dans le tableau 45 ont été obtenues sur un seul échantillon. Ces valeurs peuvent varier en fonction du temps et des changements atmosphériques. D'autre part, les valeurs obtenues dans le lac Léman sont confirmées par celles obtenues par d'autres méthodes (81 bis).

II-6.3.1.4. Eaux industrielles

Nous avons également appliqué cette méthode à la détermination du mercure dans les eaux de rejet d'industries chimiques. Suivant la nature et la quantité des rejets organiques et minéraux, il peut se produire des interférences gênant le dosage du mercure par notre méthode proposée.

II-6.3.2. ANALYSE DU MERCURE DANS LE SANG

Afin de vérifier l'efficacité de la minéralisation et de la séparation, nous avons tout d'abord effectué des essais par marquage du sang au moyen de ^{203}Hg . Le rendement des séparations est supérieur à 98 % pour 1 à 2 ng de mercure ajoutée. Comme exemple, nous indiquons ci-dessous les résultats obtenus d'un dosage du mercure dans le sang d'un patient dit "normal".

Prise (g)	Hg ajouté (ng)	Absorbance	Hg trouvé (ppb)*
Blanc	-	0,007	-
0,968	-	0,036	5,8
1,007	-	0,030	4,4
0,981	10,0	0,081	4,5
-	10,0	0,058	10,0

Tableau 46 - Teneur en mercure dans un échantillon de sang.

*) Après soustraction du blanc et du mercure ajouté, moyenne : $4,9 \pm 0,9$ ppb .

Nous avons également analysé, de la même manière, un autre échantillon de sang d'un autre patient "normal", et obtenu $4,0 \pm 0,4$ ppb. Ces résultats sont tout à fait comparables à

ceux cités par MAGOS et CLARKSON (33).

II-6.3.3. ANALYSE DU MERCURE DANS LES VEGETAUX

Au moyen du système de combustion illustré par la fig. 32 nous avons séparé puis déterminé le mercure dans des échantillons biologiques. Nous avons tout d'abord contrôlé la précision et l'exactitude de la méthode au moyen d'analyses faites sur un étalon (standard reference material 1571, orchard leaves de NBS). La valeur obtenue correspond à celle certifiée ou citée par d'autres auteurs (82). Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous (standard pur et mélangé à de la farine). Avant le dosage l'étalon a été séché dans l'étuve à 90 °C pendant 24 heures.

	Hg trouvé (ppb)	Hg certifié (ppb)
"Orchard leaves"	154 $\pm$ 13,0	155 $\pm$ 15
Farine (pure)	7,2 $\pm$ 2,2	---
Melange 1	40,5 $\pm$ 4,5 (a)	40,2 (b)
Melange 2	55,9 $\pm$ 4,3 (a)	56,7 (b)

Tableau 47 - Teneur en mercure dans le "standard orchard leaves , NBS 1571" (feuilles d'arbres fruitiers).

(a) Après soustraction du blanc.

(b) Valeurs calculées à partir de la valeur certifiée.

Dans le tableau 48 , nous trouvons les résultats des analyses dans différents échantillons végétaux. (Chaque échantillon a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite séché à 90 °C jusqu'à un poids constant; dans le cas des végétaux aquatiques 40 °C .)

Echantillon	Date de prélèvement	Hg (ppb) (a)	
		A	B
Feuilles de pommier	15.6.1975	92 $\pm$ 4	275 $\pm$ 14
	14.7.1975	136 $\pm$ 8	723 $\pm$ 6
	19.9.1975	164 $\pm$ 11	---
Aiguilles de mélèze	29.6.1975	---	731 $\pm$ 43
	14.7.1975	---	862 $\pm$ 32
Aiguilles de pin	19.9.1975	54 $\pm$ 2	252 $\pm$ 5
Grain de blé mur (*)	14.7.1975	10,6 $\pm$ 0,6	13,6 $\pm$ 0,4

Echantillon	Date de prél.	Région	Hg (ppb) (a)
Aiguilles de pin	15.8.1975	C	54 - 56
Plancton mixte (b)	8.9.1975	Lac Léman, GE.	301 $\pm$ 34
Phytoplancton (b)	16.9.1975	Lac Léman, GE.	87 $\pm$ 4
Zooplancton (b)	9.1972	Lac Léman, GE.	626 $\pm$ 34
	16.9.1975	Lac Léman, GE.	268 $\pm$ 12
Potamogeton (b)	2.1976	Lac Léman, GE.	927 $\pm$ 58
Diatomées (b)	20.2.1976	Lac Léman, GE.	83 $\pm$ 4

Tableau 48 - Teneurs en mercure dans quelques échantillons végétaux. A) Région urbaine (Genève), B) région industrialisée (Monthey/VS), C) région alpestre (Val Roseg et Val Fornogletscher/GR). (a) valeurs obtenues sur le poids sec, (b) ces échantillons nous ont été fournis par Dr.J.NAEF, département de biologie végétale.

(*) Ces résultats sont tout à fait comparable à ceux obtenus par QUINCHE et DVORAK (83).

Remarques :

- Des essais effectués avec des feuilles de pommier et des aiguilles de pin ont montré que la teneur en mercure était la même pour une température de séchage de 30° et de 90° C.
- La limite du dosage est de 1,0 ng absolu, par combustion, pour une prise variant entre 10 à 100 mg .

R E S U M E

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'extraction du mercure(II) au moyen de microbilles de verre et d'autres agents d'extraction (précipité de phosphate de plomb, argile). Le rendement d'extraction et la sélectivité en présence de cobalt (II) dépendent essentiellement du pH.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons mis au point une méthode de préconcentration et de séparation du mercure sur poudre de cuivre métallique dans divers milieux:

- En milieu aqueux, à pH 1,5-2,0 , il est possible de séparer le mercure ionique par passage direct de la solution sur microcolonne contenant la poudre de cuivre.

Pour le mercure total, il est nécessaire de faire un traitement préalable , effectué dans notre cas au moyen d'ozone. Dans le cas de faibles concentrations de mercure $[Hg]_t < 10^{-8} M$, l'adsorption sur les parois des récipients a été évitée par adjonction de traces d'or(III) à la solution.

- Pour les échantillons biologiques liquides (sang par exemple), la minéralisation s'effectue par voie humide (HNO_3 conc.) sous pression.

- Pour les échantillons biologiques solides, la technique de combustion proposée permet une séparation directe du mercure total sur poudre de cuivre. La rapidité de cette technique par rapport à une minéralisation par voie humide est considérable et les contaminations dues aux réactifs sont éliminées.

Après la séparation , la microcolonne est couplée à une cuve pour le dosage du mercure par SAASF. Cette technique permet de doser encore 1,0 ng de mercure absolu (sans augmenter l'échelle d'expansion de l'appareil de mesure) avec une précision de $\pm 13 \%$.

Le temps nécessaire à une détermination est:

- Pour un échantillon d'eau 15-120 minutes selon le vo-

lume de l'échantillon (50-500 ml) et ceci pour la détermination du mercure ionique. Si l'on dispose de l'appareillage nécessaire, il est possible de préconcentrer plusieurs échantillons à la fois.

- Pour un échantillon de sang: 2,5 heures et pour des échantillons solides: 15-20 minutes.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Mercury Contamination in Man and his Environnement, Technical Reports Series No. 137 , IAEA, Vienna, (1972)
- (1 bis) N.LAKHOVA, Thèse, Université de Genève, No 1514 (1970)
- (2) N. LAKHOVA et W. HAERDI, *Chimia*, 25 (1971) 225
- (3) E. GORGIA, Thèse, Université de Genève, No 1526 (1970)
- (4) W. HAERDI et col ., *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1497
- (5) A.RINGBOM, *Les complexes en Chimie Analytique*, Dunod, Paris 1967
- (6) L.G.SILLEN, *Stability Constants of Metal-ions Complexes*. The Chem. Soc. London, Special Publ. No 17 (1964)
- (7) D.MONNIER et col ., *Chimie Analytique*, Georg, Genève 1968
- (8) S.CHILOV, *Talanta*, 22 (1975) 205
- (9) J.I.KIM et S.R.SUNOKO, *J.Radioanal.Chem.*, 16 (1973) 257
- (10) H.A.SLOOT et H.A.DAS, *Anal.Chim.Acta*, 73 (1974) 235
- (11) H.A.SLOOT et H.A.DAS, *Anal.Chim.Acta*, 70 (1974) 439
- (12) A.M.URE, *Anal.Chim.Acta*, 76 (1975) 1
- (13) W.R.HATCH et W.L.OTT, *Anal.Chem.*, 40 (1968) 2085
- (14) R.K.MUNNS et D.C.HOLLAND, *J.A.O.A.C.*, 54 (1971) 202
- (15) I.K.ISKANDAR et col., *Analyst (London)*, 97 (1972) 388
- (16) A.M.URE et C.A.SHAND, *Anal.Chim.Acta*, 72 (1974) 63
- (17) G.LINDSTEDT, *Analyst (London)*, 95 (1970) 264
- (18) T.R.GILBERT et D.N.HUME, *Anal.Chim.Acta*, 65 (1973) 461
- (19) V.A.THORPE, *J.A.O.A.C.*, 54 (1971) 206
- (20) G.CUMONT, *Chim. Anal. (Paris)*, 53 (1971) 634
- (21) A.BOUCHARD, *At. Absorption Newslett.*, 12 (1973) 115
- (22) K.H.NELSON et col., *Int.J.Environ.Anal.Chem.*, 2 (1972) 45
- (23) A.MONTIEL, *Analisis*, 1 (1972) 66
- (24) M.T.JEFFUS et col., *J.A.O.A.C.*, 53 (1970) 1172
- (25) S.H.OMANG, *Anal.Chim.Acta*, 53 (1971) 23
- (26) V.I.MUSCAT et T.J.VICKERS, *Anal.Chim.Acta*, 57 (1971) 23
- (27) R.T.BARBER et col., *Science (London)*, 178 (1972) 636
- (28) M.A.MAZURSKI et col., *Anal.Chim.Acta*, 65 (1973) 99
- (29) L.LOPEZ-ESCOBAR et D.N.HUME, *Anal. Lett.*, 6 (1973) 343
- (30) W.B.FITZGERALD et W.B.LYONS, *Nature (London)*, 242 (1973) 452
- (30 bis) C.CORVI, Thèse, Université de Genève, No 1678 (1975)
- (31) L.MAGOS, *Analyst (London)*, 96 (1971) 847

- (32) L.MAGOS et A.M.JAWAD, J.Sci.Food Agric., 24 (1973) 1305
- (33) L.MAGOS et T.W.CLARKSON, J.A.O.A.C., 55 (1972) 966
- (34) C.A.HELSEBY, Anal.Chim.Acta, 82 (1976) 427
- (35) D.GARDNER, Anal.Chim.Acta, 82 (1976) 321
- (36) R.S.REIMERS et col., J.Water Pollut.Contr.Fed., 45 (1973) 814
- (37) G.TOPPING et J.M.PIRIE, Anal.Chim.Acta, 62 (1972) 200
- (38) E.HARSANYI et col., Anal.Chim.Acta, 67 (1973) 229
- (39) J.OLAFSSON, Anal.Chim.Acta, 68 (1974) 207
- (40) G.W.KALB, At.Absorption Newslett., 9 (1970) 84
- (41) A.E.MOFFITT et R.E.KUPEL, At.Absorption Newslett., 9 (1970) 113
- (42) D.VOYCE et H.ZEITLIN, Anal.Chim.Acta, 69 (1974) 27
- (43) E.W.BRETTTHAUER et col., Anal.Chem., 46 (1974) 445
- (44) I.OKUNO et col., J.A.O.A.C., 55 (1972) 96
- (45) G.CUMONT, Ann.Fals.Expert.Chim., 64 (1971) 115
- (46) M.J.FISHMAN, Anal.Chem., 42 (1970) 1462
- (47) H.BRANDENBERGER et H.BADER, Helv.Chim.Acta, 50 (1967) 1409
- (48) H.BRANDENBERGER et H.BADER, At.Absorption Newslett., 6 (1967) 101
- (49) H.BRANDENBERGER, Chimia, 22 (1968) 449
- (50) H.BRANDENBERGER et H.BADER, At.Absorption Newslett., 7 (1968) 53
- (51) P.E.DOHERTY et R.S.DORSETT, Anal.Chem., 43 (1971) 1887
- (52) H.HEINRICHS, Z.Anal.Chem., 273 (1975) 197
- (53) S.R.ASTON et J.P.RILEY, Anal.Chim.Acta, 59 (1972) 349
- (54) B.G.WEISSBERG, Econ.Geol., 66 (1971) 1042
- (55) D.H.ANDERSON et col., Anal.Chem., 43 (1971) 1511
- (56) W.A.WILLFORD et col., J.A.O.A.C., 56 (1973) 1008
- (57) R.J.THOMAS et col., Anal.Chem., 44 (1972) 512
- (58) J.W.WIMBERLEY, Anal.Chim.Acta, 76 (1975) 337
- (59) P.J.LEONG et H.P.ONG, Anal.Chem., 43 (1971) 940
- (60) S.J.LONG et col., Anal.Chem., 45 (1973) 2227
- (61) L.A.DAL CORTIVO et col., J.Forens.Sci., 9 (1964) 501
- (62) W.MATUSIAK et col., Anal.Biochem., 8 (1964) 463
- (63) J.I.KIM et J.HOSTE, Anal.Chim.Acta, 35 (1966) 61
- (64) R.FURLER et col., J.Radioanal.Chem., 24 (1975) 255
- (65) T.Y.TORIBARA et col., Talanta, 17 (1970) 1025
- (66) S.H.OMANG, Anal.Chim.Acta, 63 (1973) 247

- (67) R.J.WATLING, Anal.Chim.Acta, 75 (1975) 281
- (68) C.FELDMAN, Anal.Chem., 46 (1974) 99
- (69) H.V.WEISS et K.CHEW, Anal.Chim.Acta, 67 (1973) 444
- (70) M.R.GREENWOOD et T.W.CLARKSON, J.Amer.Ind.Hyg.Ass., 31(1970)250
- (71) R.V.COYNE et J.A.COLLINS, Anal.Chem., 44 (1972) 1093
- (72) P.BENES et I.RAJMAN, Collect.Czech.Chem.Comm., 34(1969)1375
- (73) R.M.ROSAIN et C.M.WAI, Anal.Chim.Acta, 65 (1973) 279
- (74) M.H.BOTHNER et D.E.ROBERTSON, Anal.Chem., 47 (1975) 592
- (75) National Bureau of Standards Certificates of Analysis for
Standard Reference Materials, 1641 et 1642.
- (75bis) J.M. LO et C.M. WAI, Anal. Chem., 47 (1975) 1869
- (76) D.R. CHRISTMANN et J.D. INGLE, Anal. Chim. Acta, 86 (1976) 53
- (77) S. DOGAN et W. HAERDI, Anal. Chim. Acta, 76 (1975) 345
- (78) J. RAMIREZ-MUNOZ, Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis
by Atomic-Absorption Flame Photometry,
Elsevier, (1968)
- (78bis) J.A. DEAN et T.C. RAINS, Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Dekker, (1969)
- (79) E.G. RAPPAS et L.A. ROSENBERG, J.A.O.A.C., 49 (1966) 782
- (80) W. HOLAK et col., J.A.O.A.C., 55 (1972) 741
- (81) P.C. STEIN et col., Arch. Environ. Health, 29 (1974) 25
- (81bis) C. BERGERIOUX, JP. BLANC et W. HAERDI, 1976 International
Conference "Modern Trends in Activation Analysis" Munich,
Septembre 1976.
- (82) W.F. FITZGERALD et col., Anal. Chem., 46 (1974) 1882
- (83) J.P. QUINCHE et V. DVORAK, Extrait de la Recherche Agronomique
en Suisse, 14 (1975) 323.

